



UNIVERSIDAD DE GRANADA  
FACULTAD DE CIENCIAS

COLEGIO UNIVERSITARIO DE JAEN

*Departamento de Química Analítica*

SINTESIS Y APLICACIONES ANALITICAS DE  
ACIDOS HIDROXAMICOS DERIVADOS DEL  
BENZOHIDROXAMICO Y SALICILHIDROXAMICO



**TESIS DOCTORAL** presentada por:

*M.<sup>a</sup> Isabel Pascual Reguera*

**JAEN, 1987**





UNIVERSIDAD DE GRANADA  
FACULTAD DE CIENCIAS

DON JUAN DE DIOS PEREZ JIMENEZ, PROFESOR TITULAR Y SECRETARIO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE GRANADA,

Núm. 1279

C E R T I F I C O: Que la presente Tesis Doctoral corresponde a la presentada en esta Secretaría por D<sup>a</sup> Maria Isabel Pascual Reguera, que fué calificada con APTO "CUM LAUDE" el día 20 de julio de 1.987, por el Tribunal correspondiente que fué aprobado en Comisión de Doctorado celebrada el día 1 de julio de 1.987, con el Título: "SINTESIS Y APLICACIONES ANALITICAS DE ACIDOS HIDROXAMICOS DERIVADOS DEL BENZOHIDROXAMICO Y SALICILHIDROXAMICO".

Y para que conste y surta efectos firmo la presente, con el Visto Bueno del Ilmo. Sr. Decano de esta Facultad, en Granada, a veintidós de julio de mil novecientos ochenta y siete.

Vº. Bº.  
EL DECANO,



*[Firma manuscrita]*

7.0.  
*[Firma manuscrita]*





UNIVERSIDAD DE GRANADA  
FACULTAD DE CIENCIAS

Núm. 1279

Tengo el gusto de remitir 2 ejemplares  
de la Tesis Doctoral de D. MARIA ISABEL  
PASCUAL REGUERA, para su archivo -  
en la Biblioteca de esta Facultad.

Dios guarde a Vd. muchos años.

Granada, 22 de julio de 1.987

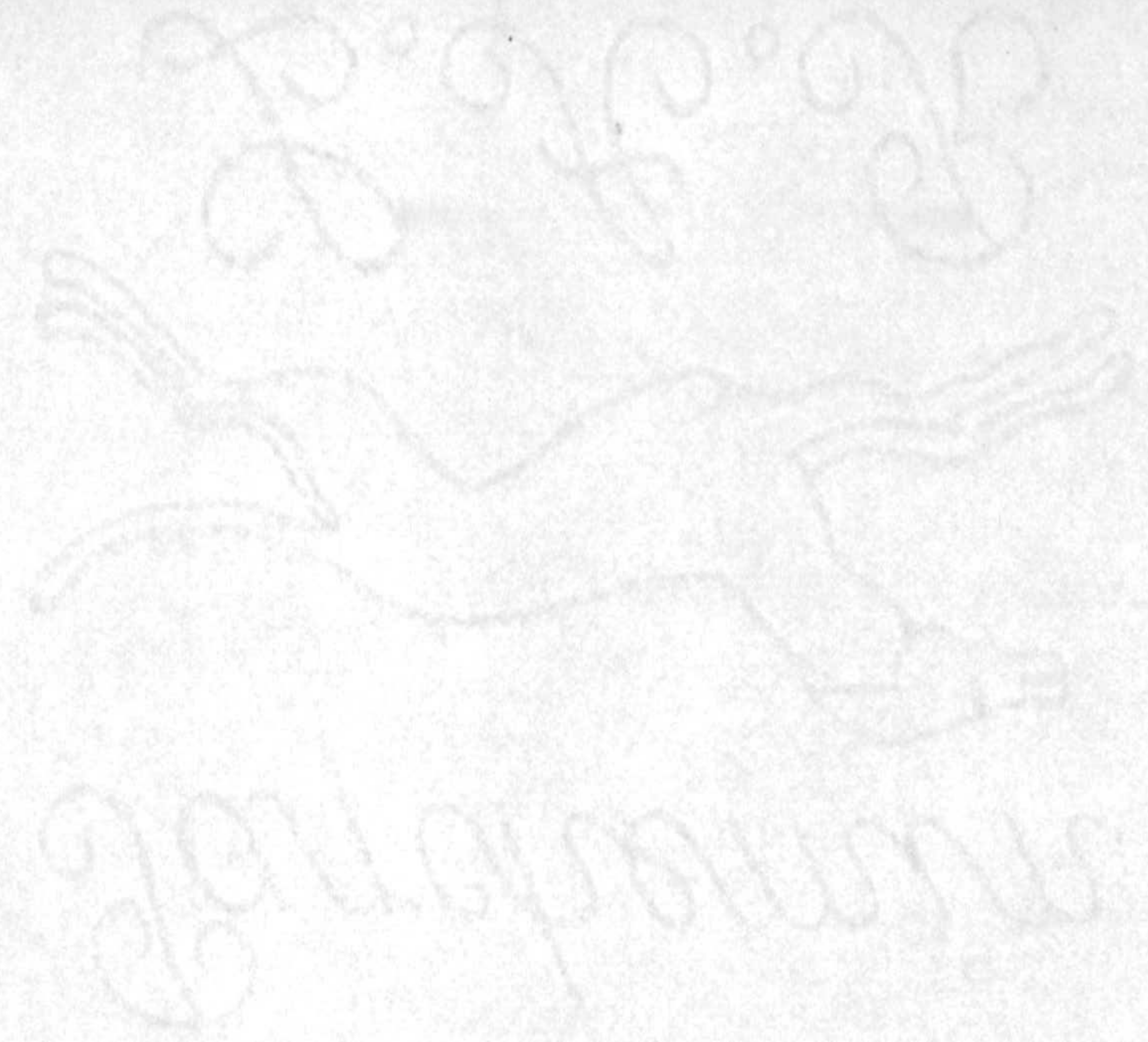
EL SECRETARIO,



P.O.  
*[Handwritten signature]*

           Sr. Director de la Biblioteca de esta Facultad=-





El día 20 de Julio de 1.987, ha tenido lugar la defensa de la Tesis Doctoral por parte de Dña Ma Isabel Pascual Reguera bajo el título "Síntesis y aplicaciones analíticas de ácidos hidroxámicos derivados del benzohidroxámico y salicilhidroxámico", estando el Tribunal constituido por los Doctores Fermín Capitán García; Antonio García Rodríguez; Francisco Salinas Lopez; Antonio Arrebola Ramirez y Mercedes Jimenez Arrabal, habiendo concedido por unanimidad la calificación de Apto "Cum laude".





UNIVERSIDAD DE GRANADA  
FACULTAD DE CIENCIAS

COLEGIO UNIVERSITARIO DE JAEN

*Departamento de Química Analítica*

SINTESIS Y APLICACIONES ANALITICAS DE  
ACIDOS HIDROXAMICOS DERIVADOS DEL  
BENZOHIDROXAMICO Y SALICILHIDROXAMICO

**TESIS DOCTORAL** presentada por:

*M.<sup>a</sup> Isabel Pascual Reguera*

**JAEN, 1987**



R. 33.169

5/103

7  
12  
3

**SINTESIS Y APLICACIONES ANALITICAS DE ACIDOS**  
**HIDROXAMICOS DERIVADOS DEL ACIDO**  
**BENZOHIIDROXAMICO Y SALICILHIIDROXAMICO**



Visado en Jaén,  
 a 10 de Junio de 1987.

Firmado: Dr. D. LUIS FERMIN  
**CAPITAN VALLVEY**, Catedrático  
 del Dpto. de Química Analítica  
 de la Facultad de Ciencias  
 de la Universidad de Granada  
 y Dr. D. ANTONIO MOLINA DIAZ,  
 Profesor Titular del Dpto. de  
 Química Analítica del Colegio  
 Universitario de Jaén.

Memoria presentada  
 para aspirar al Grado  
 de Doctor en Ciencias  
 (Sección de Químicas)

Firmado: M.ª ISABEL  
**PASCUAL REGUERA**

Jaén, 10 de Junio de 1987.





A Manolo.

A mis hijas, Elena, Maribel  
e Irene.

A mi padre.

A la Memoria de mi madre.



*El autor se complace en expresar su más sincero agradecimiento a los Dres. D. Luis Fermín Capitán Vallvey, Catedrático de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada y D. Antonio Molina Díaz, Profesor Titular de Química Analítica del Colegio Universitario de Jaén, Codirectores de este trabajo, sin cuyas acertadas sugerencias, clarificadoras discusiones y perseverante estímulo este trabajo difícilmente podría haber sido llevado a efecto.*

*A M<sup>a</sup> Luisa Fernández de Córdova, por su ejemplar compañerismo y colaboración.*

*A D. Francisco Santoyo González, por sus oportunas y útiles sugerencias.*

*A D. José García Almagro por la paciencia derrochada en la encomiable tarea del mecanografiado de esta Memoria.*

*En definitiva, a todos aquellos que de una forma u otra han contribuido a que este trabajo vea hoy la luz.*



INDICE



I.-	<u>INTRODUCCION</u> .....	1
II.-	<u>SINTESIS E IDENTIFICACION DE LOS ACIDOS 3-BROMOBENZOHIDROXAMICO, 5-BROMOSALICILHIDROXAMI- CO, 3-NITROBENZOHIDROXAMICO Y 5-NITROSALICILHI- DROXAMICO</u> .....	46
2.1.	Síntesis e identificación de los ésteres 3-Bromobenzoato de metilo, 5-Bromosalicilato de metilo y 5-Nitrosalicilato de meti- lo.....	48
2.2.	Criterios de identificación y pureza.....	51
2.2.1.	Análisis elemental.....	51
2.2.2.	Cromatografía en capa fina.....	52
2.2.3.	Espectros infrarrojos.....	52
2.3.	Síntesis e identificación de los ácidos 3BrBHA, 3NO <sub>2</sub> BHA, 5BrSHA y 5NO <sub>2</sub> SHA.....	57
2.3.1.	Síntesis del 3BrBHA y 3NO <sub>2</sub> BHA.....	57
2.3.2.	Síntesis del 5BrSHA y 5NO <sub>2</sub> SHA.....	60
2.4.	Criterios de identificación y pureza.....	61
2.4.1.	Análisis elemental.....	62
2.4.2.	Cromatografía en capa fina.....	63
2.4.3.	Espectros infrarrojos.....	63
2.4.4.	Reaccionabilidad frente a diversos cationes.....	73
III.-	<u>PROPIEDADES DE LOS ACIDOS HIDROXAMICOS</u> .....	74
3.1.	Espectros de absorción de los ácidos.....	76
3.2.	Influencia del pH sobre los espectros de	



absorción.....	83
3.3. Cálculo de las constantes de disociación de los ácidos y estabilidad de las disoluciones.....	89
3.4. Solubilidad de los ácidos en agua.....	99
3.5. Estabilidad térmica de los ácidos .....	106
<b>IV.- <u>REACCIONABILIDAD CUALITATIVA DE LOS ACIDOS HIDROXAMICOS FRENTE A IONES INORGANICOS.</u></b> .....	<b>109</b>
4.1. Reaccionabilidad del ácido 5-Bromosalicilhidroxámico.....	114
4.2. Reaccionabilidad del ácido 3-Bromobenzo- hidroxámico.....	126
4.3. Reaccionabilidad del ácido 5-Nitrosalicilhidroxámico.....	139
4.4. Reaccionabilidad del ácido 3-Nitrobenzohidroxámico.....	151
<b>V.- <u>ESTUDIO EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICO DEL SISTEMA Mn- 3BrBHA-ADOGEN 464 EN BENCENO.</u></b> .....	<b>167</b>
5.1. Espectros de absorción.....	173
5.2. Estudio de las variables que influyen en la extracción.....	176
5.2.1. Influencia del pH sobre la extracción.....	176



5.2.2. Elección de la disolución reguladora.....	180
5.2.3. Influencia de la fuerza iónica.....	183
5.2.4. Influencia del tiempo de agitación...	185
5.2.5. Influencia del orden de adición.....	187
5.2.6. Estabilidad del extracto.....	188
5.2.7. Influencia de la concentración de 3BrBHA.....	190
5.2.8. Influencia de la concentración de Adogén.....	192
5.3. Distribución del complejo Mn-3BrBHA entre agua y disolución bencénica de Adogén: su variación con el pH. ....	194
5.4. Estudio de la estequiometría del sistema....	197
5.4.1. Determinación de la estequiometría del complejo Mn-3BrBHA-Adogén en benceno .....	197
5.4.2. Determinación de la estequiometría de la asociación iónica.....	208
5.4.3. Discusión de los resultados.....	215

<b>VI.- <u>DETERMINACION EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICA DEL Mn(II) CON 3BrBHA.</u></b> .....	<b>218</b>
6.1. Cumplimiento de la ley de Beer.....	220
6.2. Método propuesto.....	226
6.3. Interferencias.....	230
6.4. Aplicación del método a la determinación de manganeso en aceros.....	234



<b>VII.- ESTUDIO EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICO DEL SISTEMA</b>	
<b><u>V(V)- 5BrSHA-Adogén 464 EN BENCENO. ....</u></b>	<b>243</b>
7.1. Espectros de absorción.....	251
7.2. Estudio de las variables que influyen en el proceso de extracción.....	257
7.2.1. Influencia del pH sobre los espectros de absorción.....	257
7.2.2. Influencia de la razón molar R/V(V) a un pH dado.....	274
7.2.3. Influencia de la concentración de disolución reguladora.....	280
7.2.4. Influencia de la concentración de reactivo.....	281
7.2.5. Influencia de la concentración de Adogén 464.....	283
7.2.6. Influencia del tiempo de agitación.....	285
7.2.7. Influencia del orden de adición.....	287
7.2.8. Influencia de la relación volumen de fase acuosa ( $V_w$ )/volumen de fase orgánica ( $V_o$ ).....	288
7.2.9. Estabilidad de los extractos.....	290
7.3. Distribución del complejo V(V)-5BrSHA entre agua y disolución bencénica de Adogén 464: su variación con el pH.....	291
7.4. Estudio de la estequiometría del sistema....	294
7.4.1. Estequiometría del complejo V(V)- 5BrSHA en disolución bencénica de Adogén.....	294
7.4.2. Estequiometría de la asociación iónica V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno.....	274



	página
<b>VIII.-<u>DETERMINACION EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICA DE V(V) CON ACIDO 5-BROMOSALICILHIDROXAMICO. ....</u></b>	<b>310</b>
8.1. Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.....	311
8.2. Método propuesto.....	319
8.3. Estudio de las interferencias.....	324
8.4. Aplicación del método a la determinación de vanadio en muestras de petróleo.....	326
<b>IX.- <u>ESTUDIO EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICO DEL SISTEMA Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA-ADOGEN 464 EN BENCENO. ....</u></b>	<b>341</b>
9.1. Espectros de absorción.....	345
9.2. Estudio de las variables que influyen en el proceso de extracción.....	347
9.2.1. Influencia del pH sobre la extracción.....	347
9.2.2. Influencia de la composición y concentración de la disolución reguladora.....	350
9.2.3. Influencia de la concentración de NO <sub>2</sub> BHA.....	353
9.2.4. Influencia de la concentración de Adogén.....	355
9.2.5. Influencia del tiempo de agitación...	356
9.2.6. Influencia del orden de adición.....	357
9.2.7. Influencia de la relación de fases.....	358
9.2.8. Estabilidad de los extractos.....	359
9.3. Distribución del complejo Fe(III)-3NO <sub>2</sub> BHA	



entre agua y disolución de Adogén 464 en benceno: su variación con el pH.....	361
9.4. Estudio de la estequiometría.....	364
9.4.1. Estequiometría del complejo Fe(III)-3NO <sub>2</sub> BHA en disolución bencénica de Adogén 464.....	364
9.4.2. Estequiometría de la asociación iónica Fe(III)-3NO <sub>2</sub> BHA : Adogén 464 en benceno.....	371
9.4.3. Discusión de la estequiometría	375
9.4.4. Estequiometría del complejo Fe(III)-3NO <sub>2</sub> BHA en disolución acuosa.....	381
9.4.5. Estequiometría del complejo Fe(III)-3NO <sub>2</sub> BHA extraído en alcohol isoamílico.....	385
X.- <u>DETERMINACION EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICA DE Fe(III) CON 3NO<sub>2</sub>BHA</u> .....	388
10.1. Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.....	389
10.2. Método propuesto.....	396
10.3. Interferencias.....	399
10.4. Aplicación del método a la determinación de hierro en bronces.....	401
XI.- <u>ESTUDIO DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO Fe(III)- 5NO<sub>2</sub>SHA</u> .....	404
11.1. Estequiometría del complejo Fe(III)-5NO <sub>2</sub> SHA en disolución acuosa .....	408



	página
11.2. Estequiometría del complejo $\text{Fe(III)-NO}_2\text{SHA}$ extraído con Adogén 464 en benceno.....	410
11.3. Estequiometría de la asociación iónica [ $\text{Fe(III)-5NO}_2\text{SHA}$ ] : [ Adogén 464 ] en benceno.....	417
11.4. Discusión de la estequiometría.....	419
 <u>CONCLUSIONES</u> .....	 422
 <u>APENDICE DE TABLAS Y FIGURAS</u> .....	 430
 <u>BIBLIOGRAFIA</u> .....	 513





## OBJETO DEL TRABAJO

El objetivo del presente trabajo es doble:

a) Por un lado, contribuir, con nuevas aportaciones, a los estudios sobre equilibrios de extracción de quelatos metálicos a través de la formación de asociaciones iónicas constituidas por un quelato aniónico (formado en fase acuosa) y una sal de amonio cuaternario (Adogén 464: cloruro de trioctilmetilamonio) que actúa de contraión, disuelta en un disolvente apolar (benceno). Como ligandos formadores del quelato metálico se emplean ácidos hidroxámicos derivados del benzohidroxámico y del salicilhidroxámico (concretamente bromo-derivados y nitro-derivados).

b) De otra parte, poner a punto nuevos métodos analíticos de determinación extracto-espectrofotométrica de los iones  $Mn(II)$ ,  $V(V)$  y  $Fe(III)$ , derivados del estudio precedente de los correspondientes equilibrios de extracción anteriormente citados y aplicarlos a diferentes matrices, contribuyendo con ello a la ampliación de las aplicaciones analíticas de los ácidos hidroxámicos basadas en determinaciones extractofotométricas.







CAPITULO I

INTRODUCCION



## 1.- INTRODUCCION

La extracción líquido-líquido es una técnica analítica de separación de uso habitual y amplia aplicación por sus características de sencillez, limpieza, eficacia, bajo coste y rapidez que presenta.

Sirve tanto para componentes mayoritarios y minoritarios como para componentes traza, debido a la sensibilidad y selectividad que muestra.

Se fundamenta esta técnica de extracción en la ley de reparto de Nernst, que es la que gobierna la distribución de un soluto entre dos fases mutuamente inmiscibles.

Para conseguir la extracción es necesario que el soluto a transferir sea soluble en ambas fases: la acuosa que suele ser la de partida y la orgánica más o menos apolar que recibe el soluto transferido.

En el caso de que se trate de extraer un ión metálico o un ión cualquiera en general, será su carga la que le impedirá disolverse, y por tanto transferirse, en el disolvente orgánico; que por su baja constante dieléctrica no permite la existencia de iones en su seno, factor reforzado por la existencia de una esfera de hidratación en el ión.

Para conseguir la extracción de un catión metálico (pues a ellos nos referiremos) será necesario convertirlo en una especie neutra que sea lo más hidrófoba posible.

Los dos caminos existentes para lograr esto son: la formación de complejos quelatos neutros y la formación de asociaciones iónicas.



Nos vamos a referir aquí, pues es el que utilizaremos, a un sistema mixto que involucra la quelación y la asociación iónica.

Los quelatos que se van a emplear son cargados (aniónicos) y, por tanto, se extraerán como pares iónicos con sales de amonio cuaternario, que neutralizarán la carga negativa del complejo y aportarán una adecuada hidrofobicidad al par iónico.

En este caso, la quelación se emplea con diversos objetivos. De entre ellos destacan: a) aumento de la selectividad de la extracción, pues sólo se extraerán aquellos iones metálicos que originen complejos con el reactivo empleado y sean complejos aniónicos; b) aumento de la hidrofobicidad del ión metálico al coordinarse a una molécula de un ligando más apolar que el agua con la consiguiente mejora de la solubilidad del par iónico en el disolvente orgánico apolar y c) exaltación de la sensibilidad del método analítico subsecuente, pues el color del extracto será el que presente el complejo quelato negativo del ión metálico.

Como queda dicho, en los sistemas de extracción estudiados en esta Memoria se usarán sales de amonio cuaternario como agente formador de pares iónicos.

Estas sales de amonio cuaternario son uno de los tipos de compuestos que se conocen como "cambiadores líquidos de iones", por analogía con las resinas de cambio iónico, al suponer que operan por intercambio de iones en la interfase entre una disolución acuosa y un disolvente inmisible en el agua que contiene al cambiador líquido, con la característica, además, de que su distribución es despreciable en la fase acuosa por su carácter marcadamente apolar.



La analogía con las resinas de cambio iónico convencionales, reside fundamentalmente en que los grupos funcionales que poseen son los mismos. Por lo demás, uno es un proceso líquido-líquido y el otro sólido-líquido, con las enormes diferencias termodinámicas y cinéticas que ello supone.

A nuestro juicio, el empleo de los cambiadores líquidos de iones es un caso más de la extracción de pares iónicos, lo cual no quiere decir que no presente sus peculiaridades respecto a otros sistemas de extracción.

Una de ellas es la tendencia, debido a las viscosidades y densidades relativas de ambas fases, a la formación de emulsiones, lo que dificulta las separaciones; problema que se puede obviar controlando la temperatura, tipo y concentración de ácido presente, concentración del cambiador líquido en la fase orgánica y fuerza iónica de la disolución acuosa. La actividad superficial de los cambiadores líquidos supone también una fuente de inconvenientes.

En 1931 apareció la primera aplicación de la extracción de pares iónicos al publicar Haddock y Evers un trabajo sobre la extracción de alcaloides (1). Auerbach estudió esta técnica de forma sistemática, proponiendo el uso de sulfonftaleínas para la determinación de aminas y sales de amonio cuaternario (2, 3).

A partir de ahí se profundizó, tanto en la investigación de nuevos cambiadores líquidos, sus propiedades y en la propuesta de nuevos sistemas, como en la comprensión de los equilibrios químicos involucrados y en los factores que condicionan este proceso de reparto (4, 5, 6, 7).

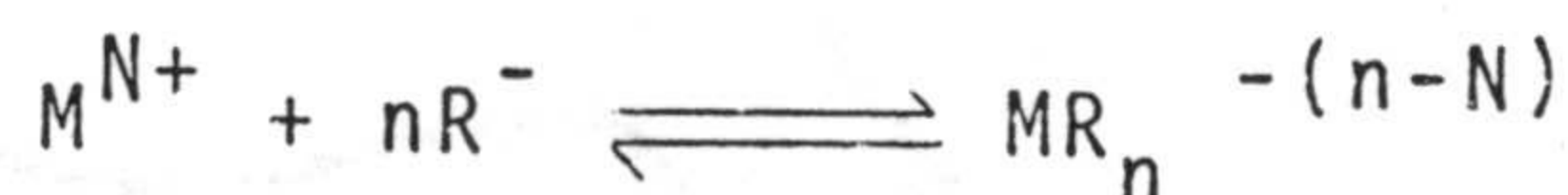


Recientemente se ha aplicado esta técnica a la cromatografía de líquidos de alta resolución así como a sistemas de análisis en flujo continuo (8, 9, 10, 11, 12).

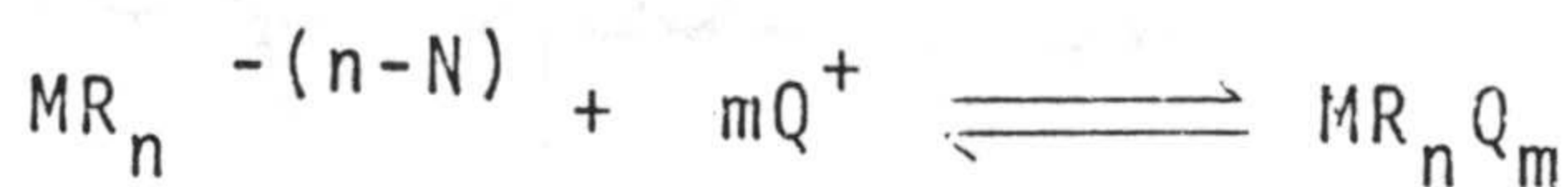
## 2.- EQUILIBRIOS DE EXTRACCION

Planteamos a continuación un modelo para la extracción de asociaciones iónicas de complejos quelatos que ha sido comprobado en diversas ocasiones (13, 14, 15, 16).

Sea un ión metálico  $M^{N+}$ , que reacciona con el reactivo  $R^-$  según:



y que se extrae como par iónico con la sal de amonio cuaternario  $Q^+$

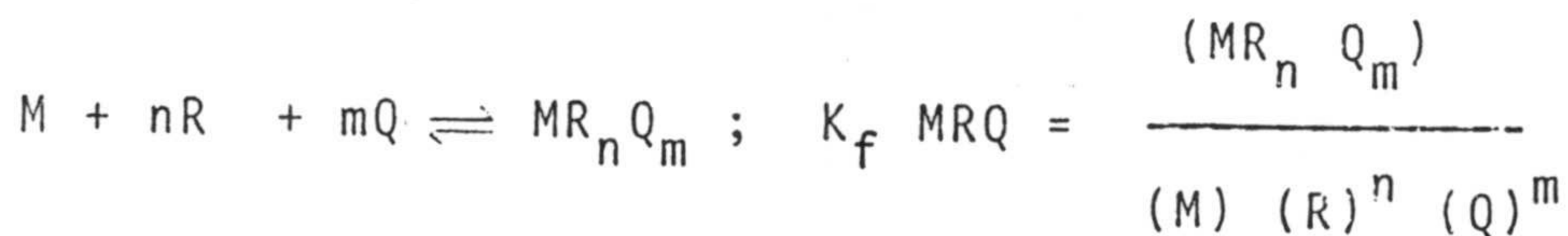


donde  $m = n - N$

proceso caracterizado por

$$K_{as} = \frac{(MR_nQ_m)}{(MR_n)(Q)^m}$$

Si definimos ahora la constante de formación del complejo en fase acuosa  $K_f$   $MRQ$  y el coeficiente de distribución  $K_D$   $MRQ$

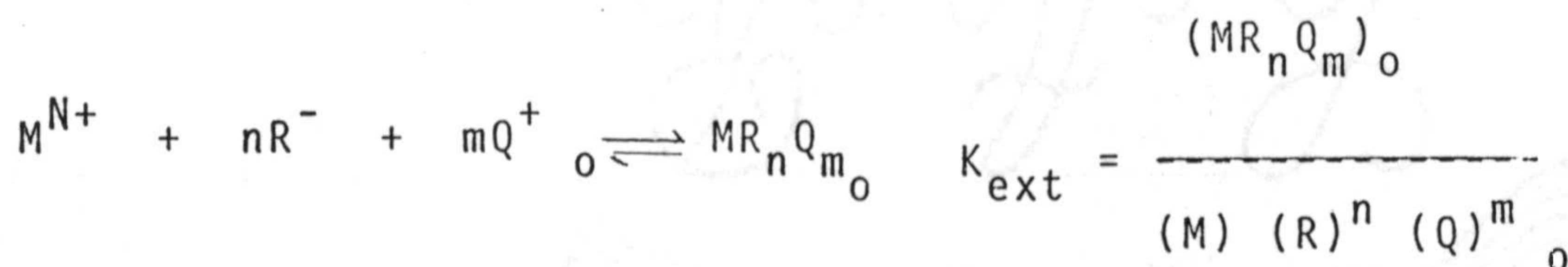




y

$$K_D \frac{(MR_n Q_m)_o}{(MR_n Q_m)} = \frac{(MR_n Q_m)_o}{(MR_n Q_m)}$$

y si consideramos ahora el proceso global:



Si tenemos en cuenta la distribución de la sal de amonio cuaternario, que se encontrará habitualmente como cloruro:

$$Q \rightleftharpoons Q_o \quad ; \quad K_D Q = \frac{(Q)_o}{(Q)}$$

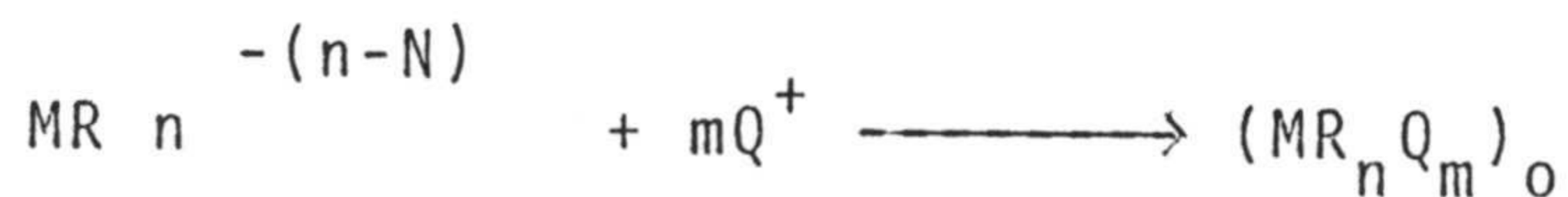
$$K_{ext} = \frac{(MR_n Q_m)_o}{(MR_n Q_m)} \cdot K_f \frac{(Q)^m}{(Q)_o^m}$$

$$K_{ext} = \frac{(MR_n Q_m)_o}{(MR_n Q_m)} \cdot \frac{K_f MRQ}{K_D^m Q} \quad (1)$$

El cociente  $(MR_n Q_m)_o / (MR_n Q_m)$  no es constante e igual al coeficiente de reparto de la especie global, puesto que la estructura química no es la misma en ambas fases.

El problema se puede evitar definiendo una nueva constante global correspondiente al equilibrio:





y caracterizado por:

$$K'_{eq} = \frac{(\text{MR}_n\text{Q}_m)_o}{(\text{MR}_n)(\text{Q})^m}$$

de donde

$$\frac{K'_{eq}}{K_{as}} = \frac{(\text{MR}_n\text{Q}_m)_o}{(\text{MR}_n\text{Q}_m)}$$

Sustituyendo en (1)

$$K_{ext} = \frac{K'_{eq}}{K_{as}} \frac{K_f\text{MRQ}}{K_D\text{Q}}$$

Por otra parte:

$$\frac{K_f\text{MRQ}}{K_{as}} = \frac{(\text{MR}_n)}{(\text{M})(\text{R})^n} = K_f\text{MR}$$

esto es, la constante de formación del complejo aniónico  $K_f\text{MR}$ . Por consiguiente,

$$K_{ext} = \frac{K'_{eq} \cdot K_f\text{MR}}{K_D\text{Q}}$$

Lo que nos indica que  $K_{ext}$  es una constante a fuerza iónica dada. Esto no ocurre con la relación de distribución  $D$ , que es una magnitud condicional



$$D = \frac{(MR_n Q_m)_o}{(M')} = \frac{(MR_n Q_m)_o}{(M) + (MR_n) + (MR_n Q_m)}$$

Si el complejo aniónico es estable y la asociación iónica no lo es mucho en medio acuoso, resulta

$$(M') = (MR_n)$$

$$D = \frac{(MR_n Q_m)_o}{(MR_n)} = \frac{K_{ext} K_D Q (Q)^m}{K_f MR} = K'_{eq} (Q)^m$$

Lo que nos indica que la extracción aumentará al hacerlo la concentración de sal de amonio cuaternario disuelta en agua.

En este tratamiento, cuyo objetivo ha sido dar idea de las constantes y parámetros que determinan el valor de la constante global del proceso,  $K_{ext} MRQ$ , y por tanto, la extensión del proceso de extracción mismo, no se ha considerado la posible disociación de los pares iónicos en fase orgánica ni la posible polimerización del par iónico extraído.

### 3.- FACTORES QUE AFECTAN A LA EXTRACCION

Diversos factores, algunos de los cuales ya se han puesto de manifiesto en el esquema propuesto para estas extracciones, influyen en la extensión del reparto de asociaciones iónicas.

Estos son: tipo de ión inorgánico extraído, contraión empleado, carácter ácido-base del cambiador, disolvente orgánico utilizado, existencia de procesos de asociación y disociación en fase orgánica y, por último, reacciones que



tienen lugar en fase acuosa como las de complejación que son las que ocurren en nuestro caso.

### 3.1.- TIPO DE ANALITO IONICO

La influencia de la naturaleza del ión extraído es similar a la secuencia conocida para resinas de cambio iónico sólidas (28). Según ella, los aniones menos hidratados desplazan a los más hidratados. A igualdad de carga los más pequeños son desplazados por los más voluminosos. La extractabilidad, en fin, aumenta con la carga y a igualdad de carga y geometría, se incrementa con el número atómico del elemento en cuestión (18).

Todo lo anterior es lógico, pues un aumento en el tamaño del ión supone un incremento en la interacción electrostática y favorece, en consecuencia, la extracción.

### 3.2.- TIPO DE RESINA LIQUIDA

El tipo de cambiador líquido empleado también incide en la extractabilidad de las especies a repartir y dado que un aumento en el tamaño de éstas la favorece, habrá que considerar la longitud del cambiador, el grado de sustitución y su estructura (19, 20, 21).

De forma general, se puede decir que la extracción es mejor con aminas o sales de amonio cuaternario de cadena larga y cuyas sales sean insolubles en fase acuosa.

El tipo de amina ejerce influencia, aunque ésta no es unívoca, pues depende de la clase de soluto extraído.

Así, para la extracción de aniones simples, la eficiencia del proceso sigue el orden: amina primaria amina secundaria amina terciaria (22, 23); lo cual puede



justificarse considerando que el incremento en el número de grupos alquilo unidos al átomo de nitrógeno amínico dificulta el acceso del soluto aniónico a la amina protonada, que es, en todos los casos, el cambiador, y debilita, por tanto, la interacción entre el anión y el catión y, por ende, la extracción.

En el caso de la extracción de cationes metálicos como clorocomplejos la secuencia encontrada es: sal de amonio cuaternario amina terciaria amina secundaria amina primaria (24).

El carácter ácido-base de la amina, evidentemente, influye en la extracción pues sólo actuará como cambiador de iones a valores de pH menores que el  $pK_b$ . En el caso de emplear sales de amonio cuaternario, el sistema es independiente de este factor por el carácter de base fuerte del hidróxido de amonio cuaternario o, lo que es lo mismo, al carácter muy débil como ácido de la sal de amonio cuaternario conjugada.

### 3.2.- INFLUENCIA DEL DISOLVENTE

Hay que considerar, por otra parte, la influencia del disolvente. Influencia muy considerable en muchos casos, tanto, que algunos autores señalan que como agente extractante no hay que considerar sólo al cambiador líquido, sino al sistema cambiador-disolvente (25).

Dos son los aspectos más importantes, aunque no únicos, a la hora de enjuiciar la influencia del disolvente en la extractabilidad de pares iónicos: el carácter ácido-base del mismo y su constante dieléctrica.

Si el disolvente tiene carácter básico, podrá interaccionar con la sal de amonio cuaternario que lo tiene,



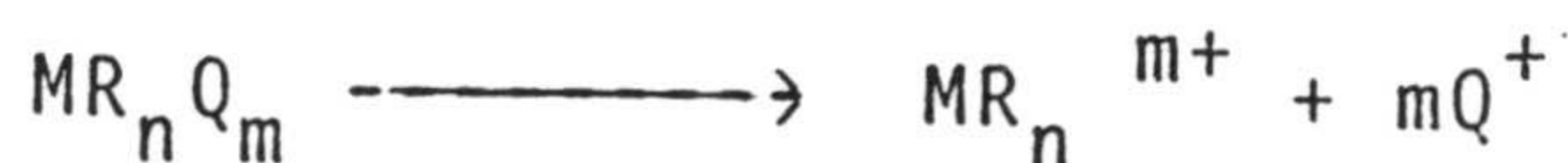
según se vio antes, ligeramente ácido. Esto justifica que el benceno sea mejor extractante que el ciclohexano, ya que los electrones pi le dan propiedades ligeramente básicas. El carácter básico del grupo metoxi justifica, asimismo, la capacidad que muestra el metoxibenceno.

En el caso que el disolvente muestre carácter ácido, se puede reducir la extracción si interacciona con especies básicas existentes en el medio de extracción, ya que reducen su concentración efectiva. Esto justifica que la extracción con cloroformo sea peor que con tetracloruro de carbono (26, 27).

El valor de la constante dieléctrica del disolvente, que es una medida de sus propiedades disociantes, influye en gran manera sobre la forma en que se encuentra el soluto en la fase orgánica.

Si el disolvente tiene alta constante dieléctrica, el par iónico podrá estar más o menos disociado. Si, por el contrario, la tiene baja tenderá a asociarse y polimerizarse. La disociación del par iónico en fase orgánica origina, en ocasiones, un incremento en la extracción (28, 29).

Para el par iónico  $MR_n Q_m$  ocurrirá en fase orgánica:



proceso caracterizado por la constante  $K_d$ :

$$K_d = \frac{(MR_n)(Q)^m}{(MR_n Q_m)}$$

Si el disolvente tiene suficiente polaridad



(alcoholes, cetonas, nitroderivados, etc.) y el valor de  $K_d$  es suficientemente grande, la razón de distribución se deberá escribir según

$$D = \frac{(MR_n Q_m) + (MR_n^{m+})}{(M^+)}$$

Si se sustituye por las constantes conocidas, resulta

$$D = K'_{eq} (Q)^m (1 + K_d / (Q)^{m_0})$$

Esto es, la extracción será tanto mayor cuanto mayor sea la constante global del proceso  $K'_{eq}$  y cuanto mayor sea la concentración de la resina líquida en fase acuosa y menor la concentración en fase orgánica, pues así se favorece la disociación en fase orgánica.

Este efecto de disociación del par iónico en fase orgánica justifica el que disolventes polares tales como metilisobutilcetona, butanol, nitrobenzeno, entre otros, sean más eficientes para la extracción de pares iónicos que los poco polares, como benceno, hidrocarburos alifáticos o cloroformo.

Cuando la constante dieléctrica es pequeña, los pares iónicos se estabilizan en fase orgánica dimerizándose y, en general, polimerizándose. Esto justifica que se haya encontrado con frecuencia que el coeficiente de reparto es función de la concentración de amina (30).

Sea la formación de un polímero en fase orgánica:



caracterizado por



$$K_p = \frac{(MR_n Q_m)_p}{(MR_n Q_m)^p}$$

La razón de distribución resultará ahora

$$D = \frac{(MR_n Q_m) + p(MR_n Q_m)_p}{(M')}$$

$$D = \frac{(MR_n Q_m) + p((MR_n Q_m)_p)}{(MR_n)}$$

De donde, operando, resulta:

$$D = K'_{eq} (Q)_o^m (1 + pK_p (MR_n Q_m)_o^{p-1}) \quad (2)$$

La extracción, según señala la expresión (2) será tanto mayor cuanto mayor sea la extensión de la polimerización caracterizada por  $K_p$ , y la concentración del par iónico en fase orgánica.

### 3.3.- INFLUENCIA DEL AGENTE COMPLEJANTE

En los sistemas aquí estudiados, el analito se extrae como un anión, producto de la interacción del ión metálico a estudiar con un agente complejante. La naturaleza del agente complejante será, pues, decisiva para la consecución de la extracción y la cuantitatividad de la misma.

Nos ceñiremos ahora, exclusivamente, al tipo de ligandos aquí empleados: los ácidos hidroxámicos.

Constituyen los ácidos hidroxámicos un grupo de compuestos con una notable capacidad complejante frente a



iones metálicos, razón por la cual se han utilizado ampliamente en análisis inorgánico y, en menor medida, en análisis orgánico de aquellos compuestos que pueden originar tales ácidos hidroxámicos (31, 32, 33, 34).

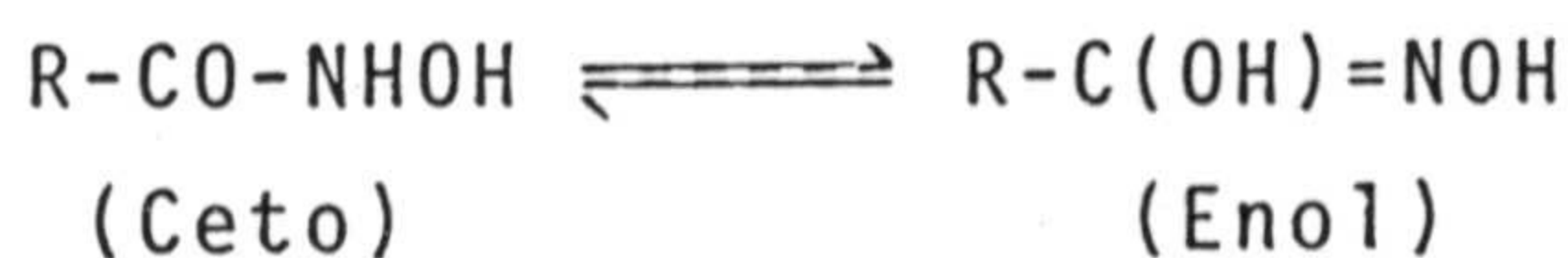
Pertenecen estos ácidos hidroxámicos al grupo de reactivos derivados de la hidroxilamina, pudiéndose considerar formados por condensación de un ácido carboxílico con hidroxilamina. Son, por tanto, el resultado de la monosustitución en el nitrógeno de la hidroxilamina, siendo N-acilderivados de ésta.

Los ácidos hidroxámicos presentan una serie de propiedades que son interesantes bajo el punto de vista analítico, pues condicionarán y justificarán los métodos analíticos propuestos.

Son estas propiedades: tautomería ceto-enólica, carácter ácido-base, capacidad complejante y estructura de los complejos y extractabilidad en disolventes orgánicos.

#### **Tautomería Ceto-Enólica:**

Los ácidos hidroxámicos presentan tautomería ceto-enólica



La forma ceto es una N-hidroxiamida, esto es, un ácido hidroxámico propiamente dicho, mientras que la enol es un oximinoalcohol, también llamado ácido hidroxímico.

Este equilibrio, que supone un carácter parcial de doble enlace en las uniones C-O y C-N, está afectado por el pH del medio, la naturaleza del disolvente, tipo de sustituyentes en la molécula y presencia de iones metálicos,



fundamentalmente.

Se han efectuado muchos estudios tendentes a poner de manifiesto la forma predominante en este equilibrio. La aplicación de métodos químicos no resuelve el problema, pues ofrecen argumentos tanto a favor como en contra. Así, mientras que Lossen (35, 36) y Angeli (37) fueron defensores de la forma enol, Werner y Tiemann (38, 39) lo fueron de la forma ceto. La exhaustiva revisión del tema hasta el año 1941 que se presenta en el artículo de Yale aporta 331 referencias de artículos relacionados (40).

La aplicación de técnicas instrumentales que comenzó en los años 40, permitió establecer que el equilibrio se encuentra casi totalmente desplazado hacia la izquierda, tanto en estado sólido como en disolución en muchos disolventes.

Cabe citar de entre las técnicas empleadas, la espectrometría infrarroja (41-45), ultravioleta (46-50), de resonancia magnética nuclear de protón (51), de resonancia de spin electrónico (52, 53), de masas (54) y la difracción de Rayos X (55), técnica ésta última que es definitiva para el establecimiento de la estructura de ácidos hidroxámicos en estado sólido.

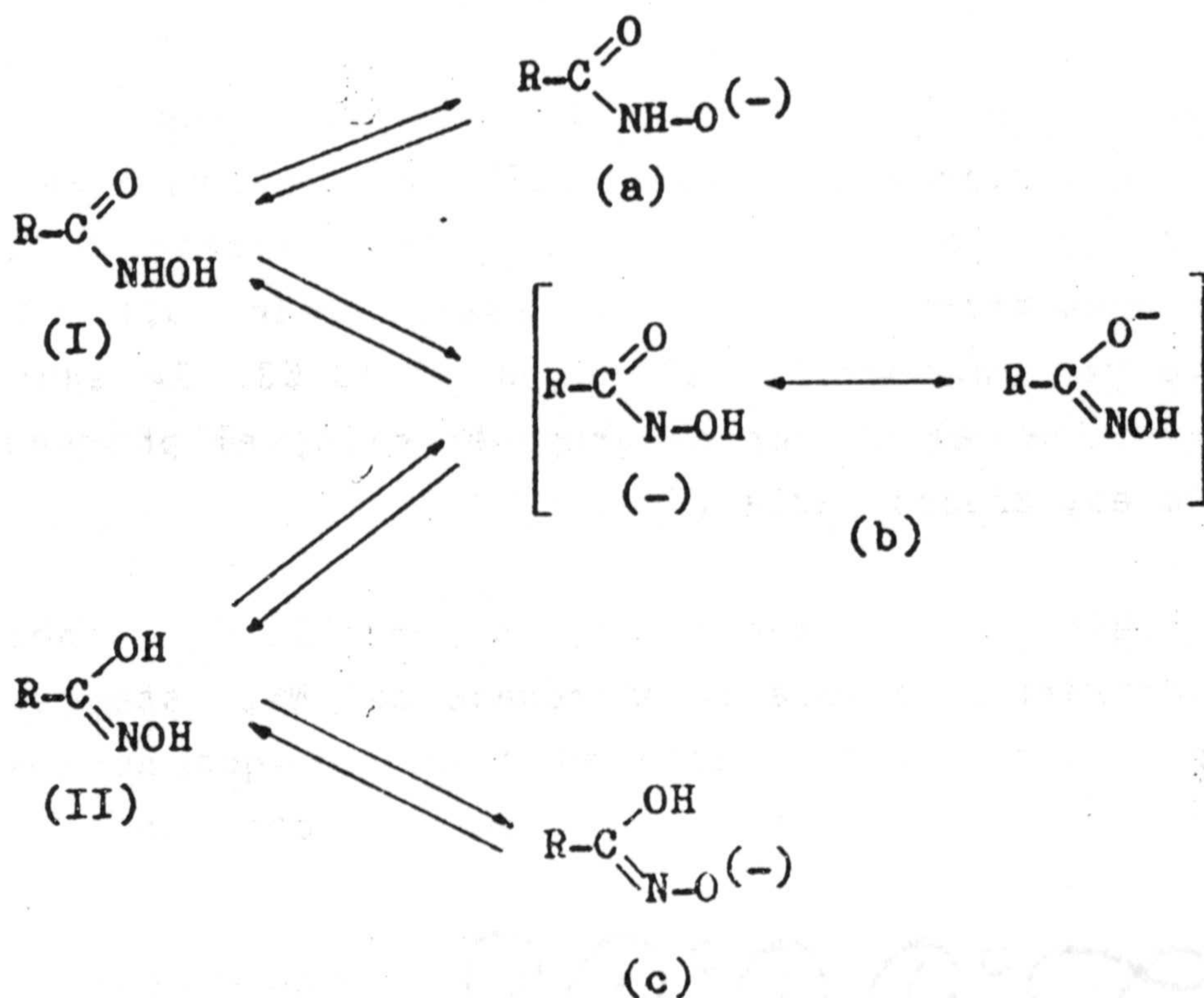
#### **Carácter ácido-base de los ácidos hidroxámicos:**

Los ácidos hidroxámicos tienen carácter ácido débil como ya fue puesto de manifiesto por Lossen en 1869 (35), presentando valores de pK entre 7 y 9, aproximadamente. Son menos ácidos que los ácidos carboxílicos correspondientes (pK 5) y más que las amidas.

La estructura del anión originado ha sido objeto de muchas controversias, ya que en un ácido hidroxámico existen



dos grupos capaces de ceder protones: -OH y -NH. Esto, unido a la ya citada tautomería ceto-enólica, hace que los aniones posibles sean tres, en un principio:



Inicialmente, la acidez fue atribuida por Lossen (35, 36) al grupo OH. Sin embargo, estudios mediante espectroscopía ultravioleta llevados a cabo, entre otros por Plapinger (56-59) demuestran que el anión hidroxamato está constituido, fundamentalmente, por las formas "a" y "b".

La espectrometría infrarroja tanto en estado sólido como en disolución en dioxano confirma la forma "b" como predominante (56, 60).

Existen muchas mas pruebas circunstanciales pero no merece la pena comentarlas. Sólo se citará una última, la comparación de los valores de pK de ácidos hidroxámicos y de N- y O- derivados.

Si fuera diferente la acidez de ambos protones (OH y



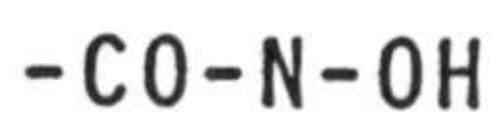
NH), y no lo es pues sólo muestra un protón ácido, el alquil derivado obtenido por sustitución del H en una de las dos posiciones será más débil que la sustancia madre, mientras que el otro sustituido tendrá igual acidez.

Si se compara la acidez del ácido monocloroacetohidroxámico ( $pK_a=9,27$ ) con el resultante de sustituir el H del NH por  $CH_3$  (ácido N-metil monocloroacetohidroxámico) el pK pasa a valer 10,18. Si se sustituye por un bencilo, el pK es de 10,63. Si ahora se sustituye el H del OH por un grupo bencilo, el pK queda en 9,5, esto es, apenas varía (61).

De ello cabe deducir que, en general, la acidez del grupo hidroxámico se debe al hidrógeno del NH, esto es, son N-ácidos, principalmente. Esto no significa que no existan en alguna medida las demás especies aniónicas descritas en el anterior esquema.

Los ácidos hidroxámicos constituyen los ácidos más fuertes dentro del grupo de los N-ácidos. El origen de esta acidez se encuentra en el mesomerismo del anión "b". No obstante, la acidez de los ácidos hidroxámicos es considerablemente mayor que la de las amidas, teniendo éstas el mismo mesomerismo en el anión. La diferencia entre los valores de pK es del orden de 5.

Se pueden señalar como causas de esta diferencia el efecto inductivo del grupo hidroxilo y el efecto tautomérico debido a la alta contribución de la estructura límite "b-1"



(-)

La relación de ambos efectos se puede estimar a través de la ecuación de Taft, habiéndose calculado que el



efecto inductivo del grupo OH modifica el valor de pK en 3,5 unidades (62).

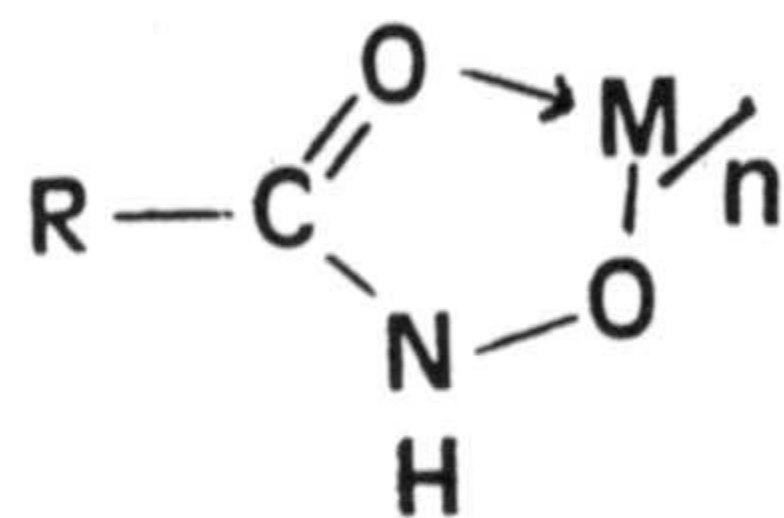
### Capacidad complejante y estructura de los ácidos hidroxámicos:

La capacidad complejante de los ácidos hidroxámicos es una de sus características más destacadas y del mayor interés desde el punto de vista analítico. A pesar de ser conocido desde fines del siglo XIX, no es hasta la década de los 40 cuando se pone de manifiesto su potencial capacidad tanto para el análisis orgánico como inorgánico, habiéndose publicado a partir de entonces algunos miles de trabajos sobre el tema.

Ciñéndonos a la capacidad quelante, señalemos que dado que los ácidos hidroxámicos presentan tautomería ceto-enólica, serán ambas formas las que puedan formar complejos.

-Complejos de la forma Ceto.

Si actúa en forma ceto, será un ligando monoprótico bicoordinante, estableciéndose dos enlaces entre el grupo hidroxámico y el metal, uno covalente a través del oxígeno del grupo -OH y otro covalente coordinado entre el oxígeno del grupo carbonilo y el ión metálico:





Durante el proceso de complejación, según lo dicho, se debe liberar un protón procedente del grupo OH. Esta actuación se ha demostrado por uso de diversas técnicas de las que la espectroscopía infrarroja es la que ofrece mayor información.

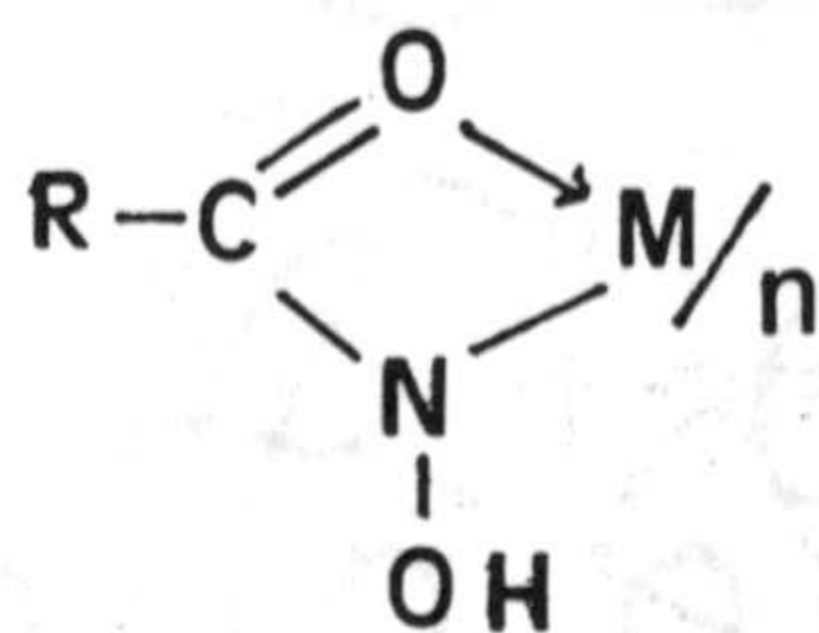
Así, se ha observado una disminución de la frecuencia propia del grupo C=O respecto a la del reactivo y un incremento en la del C-N. Variaciones que son consecuencia de la disminución de la densidad electrónica en el grupo C=O y del aumento de la misma en el C-N a que da lugar la complejación.

Por otra parte, la banda debida a la vibración de tensión de OH hidroxámico, desaparece como consecuencia de la necesaria desprotonación para formar el complejo. Por la misma razón, la banda de vibración de tensión del enlace N-H solamente se modifica disminuyendo su frecuencia, como era de esperar, pero no desaparece.

Corroborando la intervención del grupo carbonilo y del OH hidroxámico en la complejación el hecho de que los O-derivados de los ácidos hidroxámicos y los ácidos hidroxímicos O-sustituídos no reaccionen con iones metálicos, reacciones que sí que dan, en cambio, los ácidos hidroxámicos y los ácidos hidroxámicos N-sustituídos.

El hecho de la complejación a través del OH hidroxámico parece estar en contradicción con la mayor acidez del grupo -NH que del -OH, antes comentada. La explicación se encuentra en la mayor estabilización que supone la formación de un anillo de cinco miembros como el antes señalado frente al anillo de cuatro miembros que se formaría en el caso de ser el grupo -NH el que interviniera en la complejación:

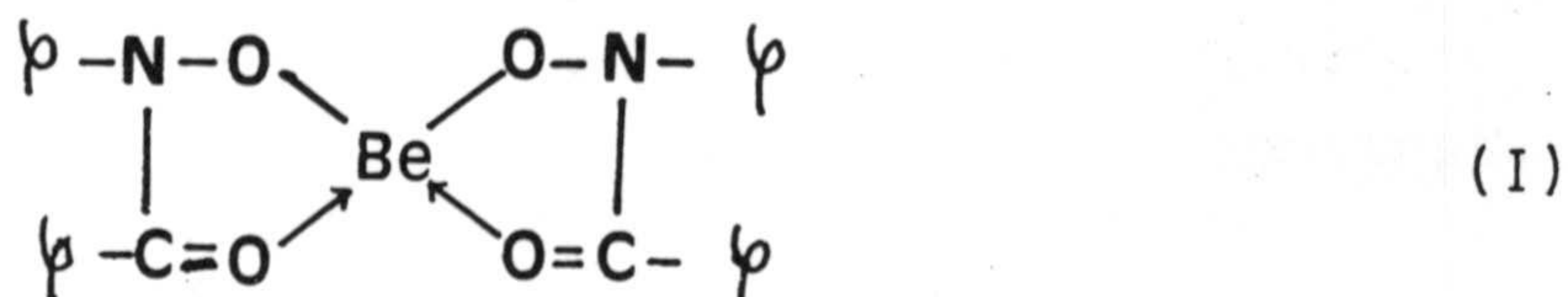




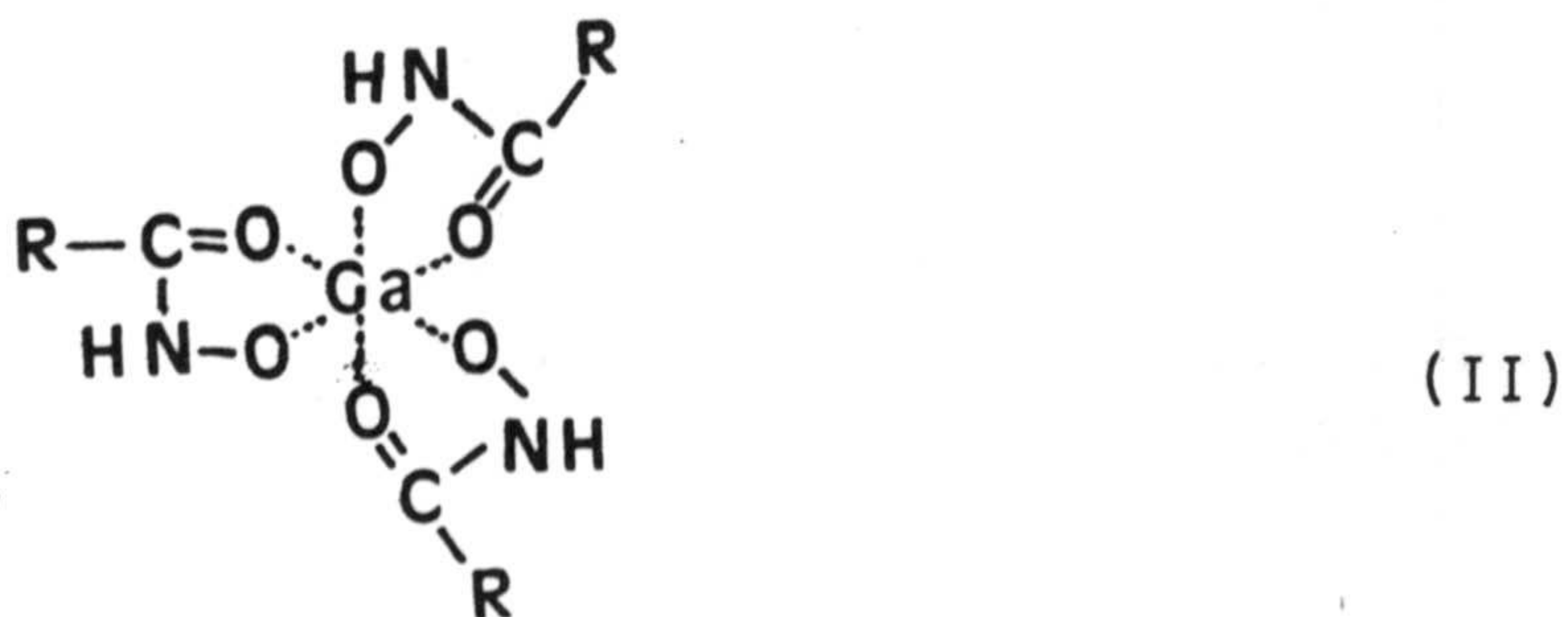
La mayoría de los complejos metálicos que se forman en medio ácido y neutro presentan estructuras en las que el grupo hidroxámico actúa en forma ceto.

Como ejemplo de este tipo de complejos recogemos a continuación algunas estructuras propuestas para diversos complejos.

Para el complejo de Be(II) con el ácido N-fenilbenzohidroxámico, Das y Shome (63) han propuesto

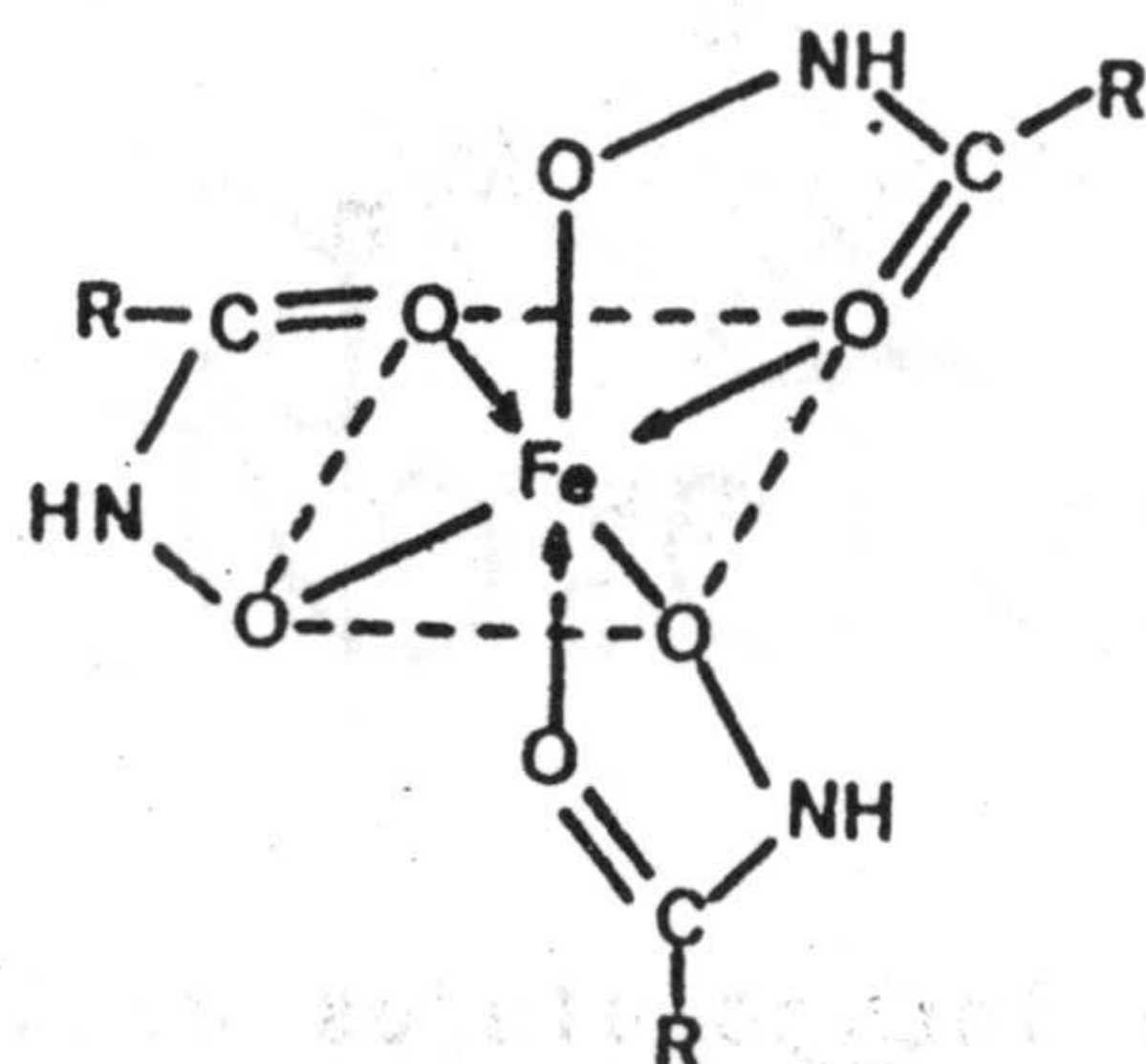


Para Ga(III) con el ácido benzohidroxámico se ha sugerido una estequiometría 3:1, análoga a la que forma la acetilacetona con este ión (64)





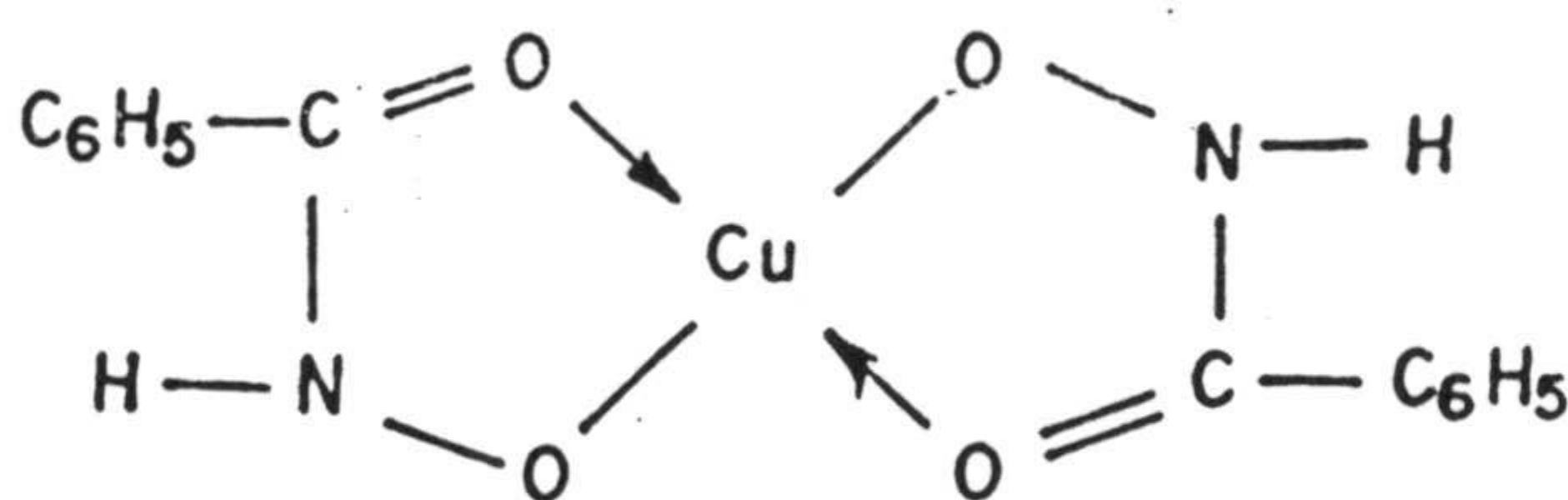
Igual estequiometría es la propuesta para el complejo de Fe(III) (67) :



(III)

El ión Fe(III) origina con los ácidos hidroxámicos diversos complejos cuya estequiometría y estructura dependen del pH del medio. Cuando es ácido o neutro se han propuesto estructuras tipo III. Así, podemos citar con el ácido acetohidroxámico (70), p-metilbenzohidroxámico, o-metilbenzohidroxámico, p-nitrobenzohidroxámico, o-nitrobenzohidroxámico, p-clorobenzohidroxámico, o-clorobenzohidroxámico, p-metoxibenzohidroxámico y o-metoxibenzohidroxámico (80).

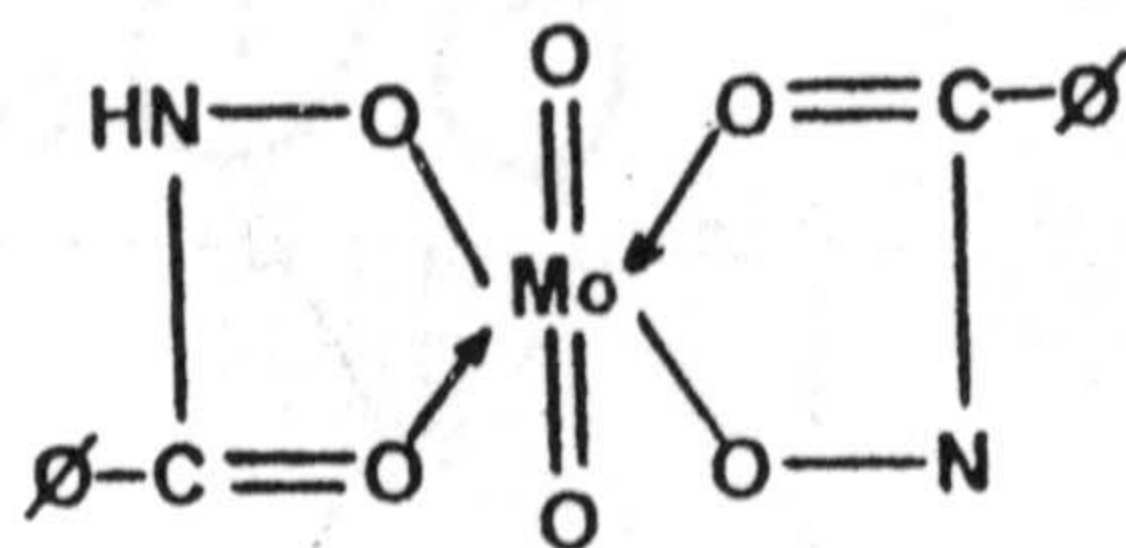
El cobre con el mismo reactivo forma un complejo de estequiometría 2:1 (65, 66):



(IV)

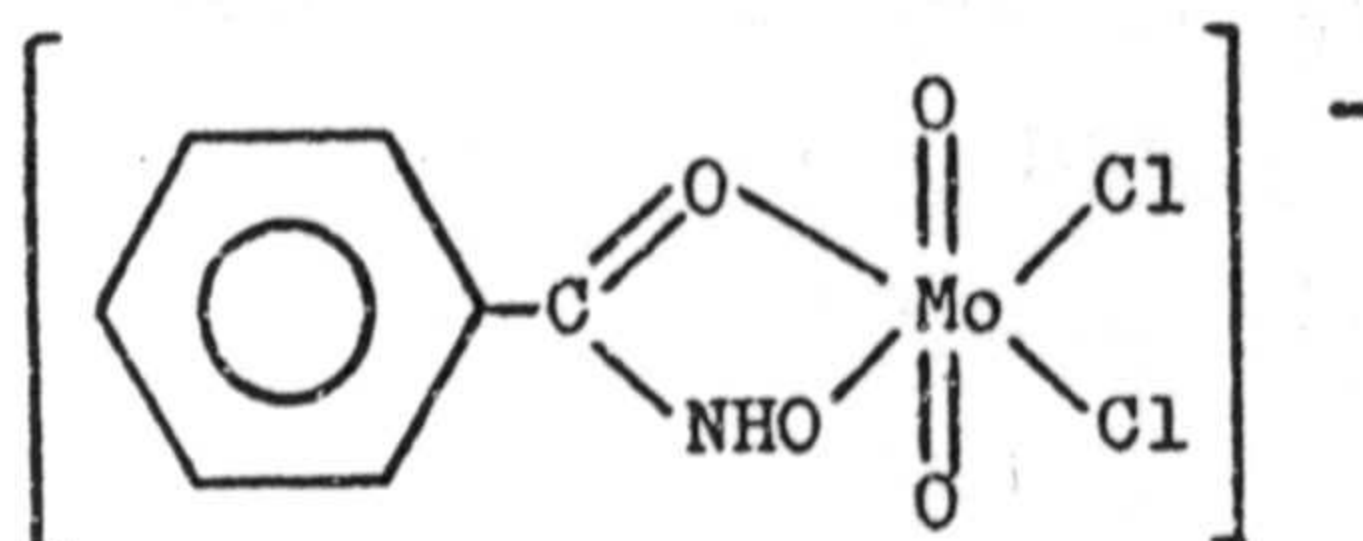
El Mo(VI) origina un complejo con ácido benzo hidroxámico cuya composición depende del medio. En medio ácido débil (68, 69)





(V)

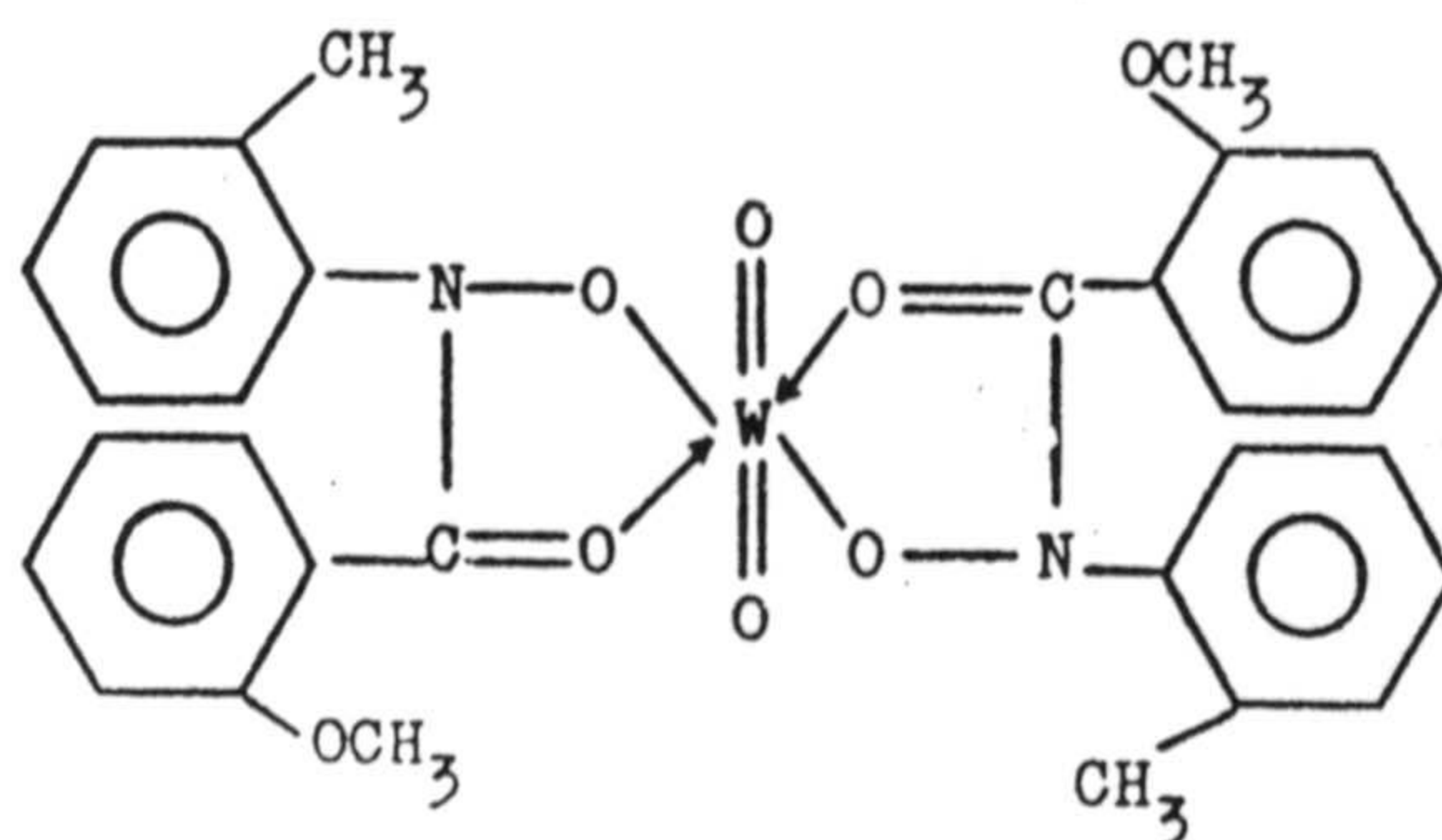
mientras que en medio clorhídrico la estequiometría se reduce a 1:1 introduciéndose cloruros en la esfera de coordinación (70)



(VI)

resultando, de esta forma, un complejo aniónico extraíble en disolventes orgánicos como par iónico con una sal de amonio cuaternario.

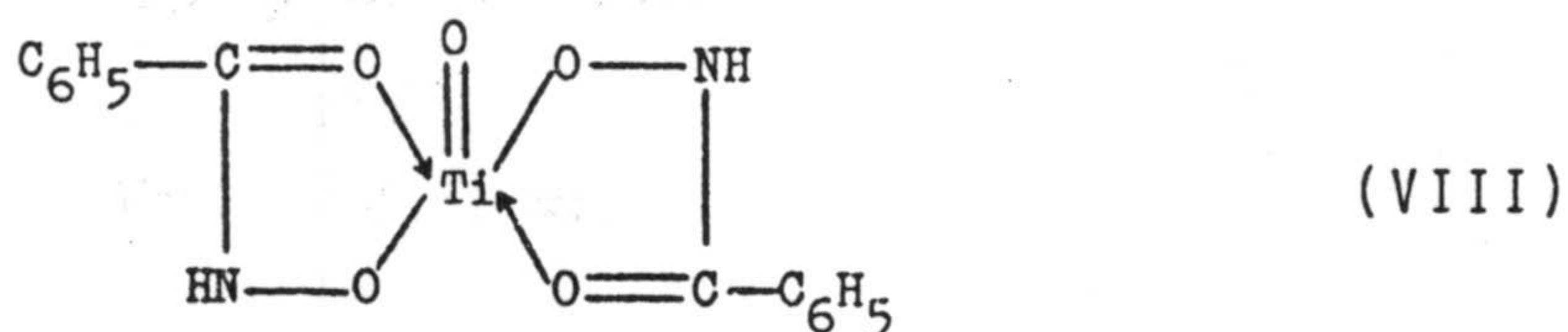
El W(VI), por su parte, origina con el ácido N-o-tolil-o-metoxibenzohidroxámico el complejo de estructura (79):



(VII)

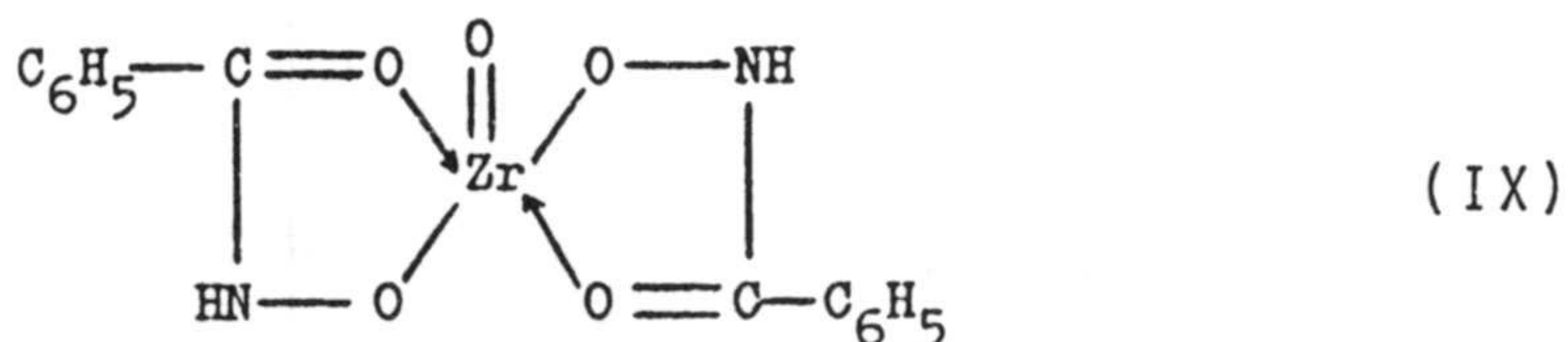


El complejo de Ti(IV) con benzohidroxámico también es un oxocomplejo de estequiometría 2:1 (71):



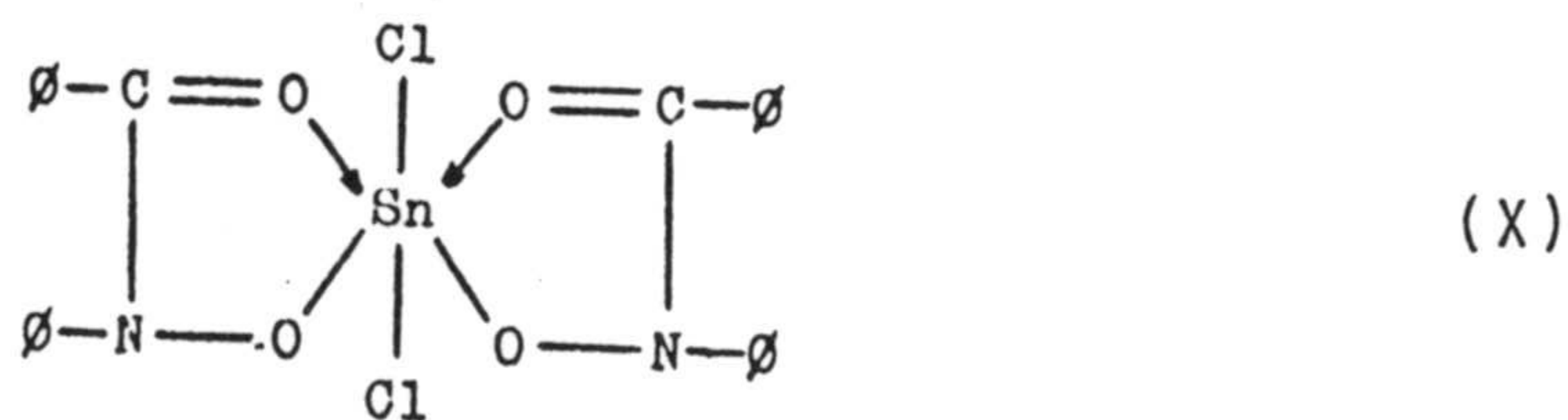
Bag (72, 73) propone una estructura similar para el complejo 1:2 de Ti(IV) con los ácidos fenilacetohidroxámico y cinamohidroxámico. Igual propone Gholse para el complejo con el ácido N-m-tolil-p-metoxibenzohidroxámico (74).

Los complejos de Zr(IV) con estos ligandos son análogos a los originados con Ti(IV). Majundar (75) así lo ha sugerido para el complejo con ácido benzohidroxámico:



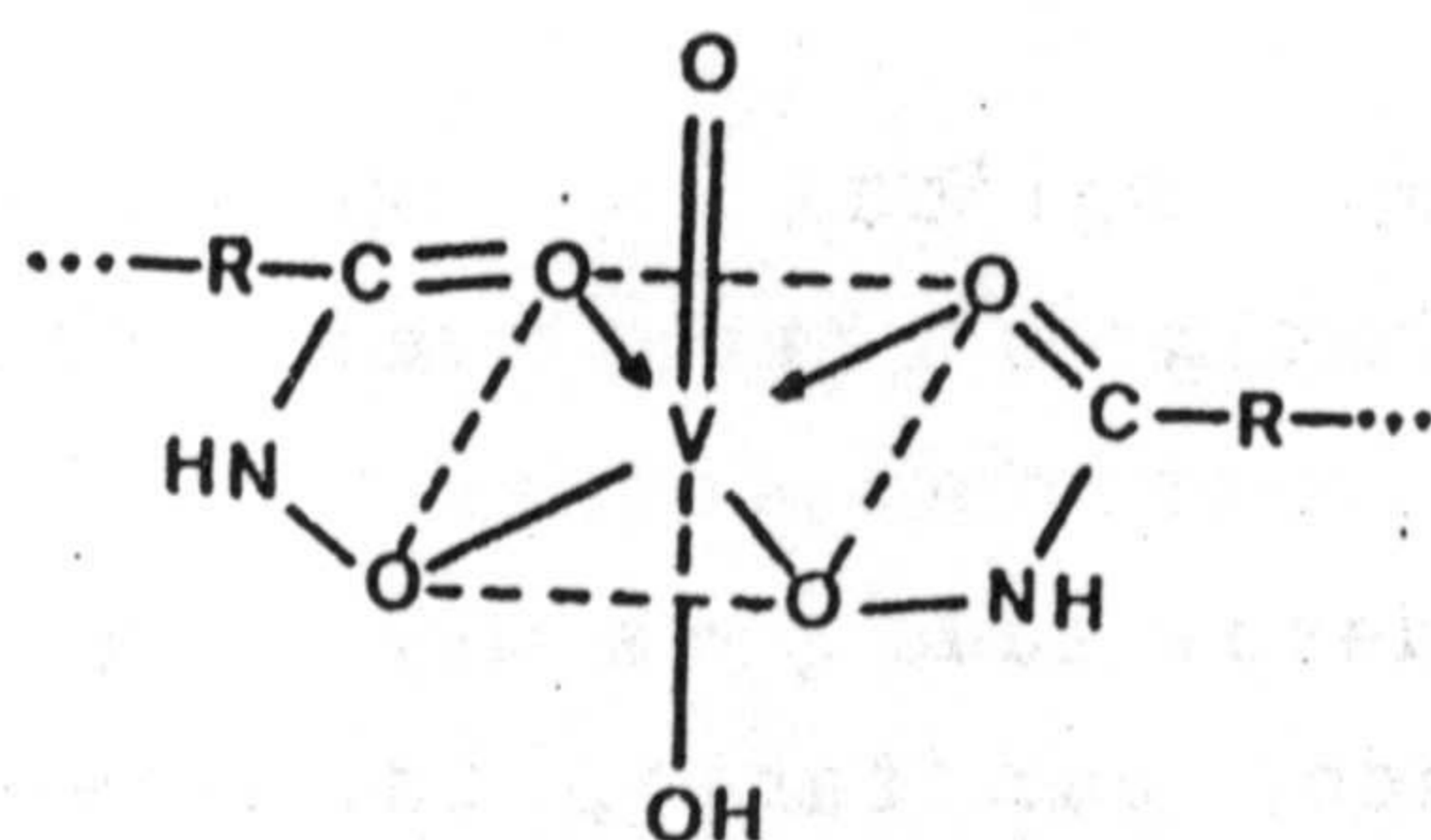
Para el complejo con el ácido fenilacetohidroxámico se ha propuesto la misma estructura (76).

El complejo de Sn(IV) con el ácido N-fenilbenzohidroxámico coordina cloruros (77)



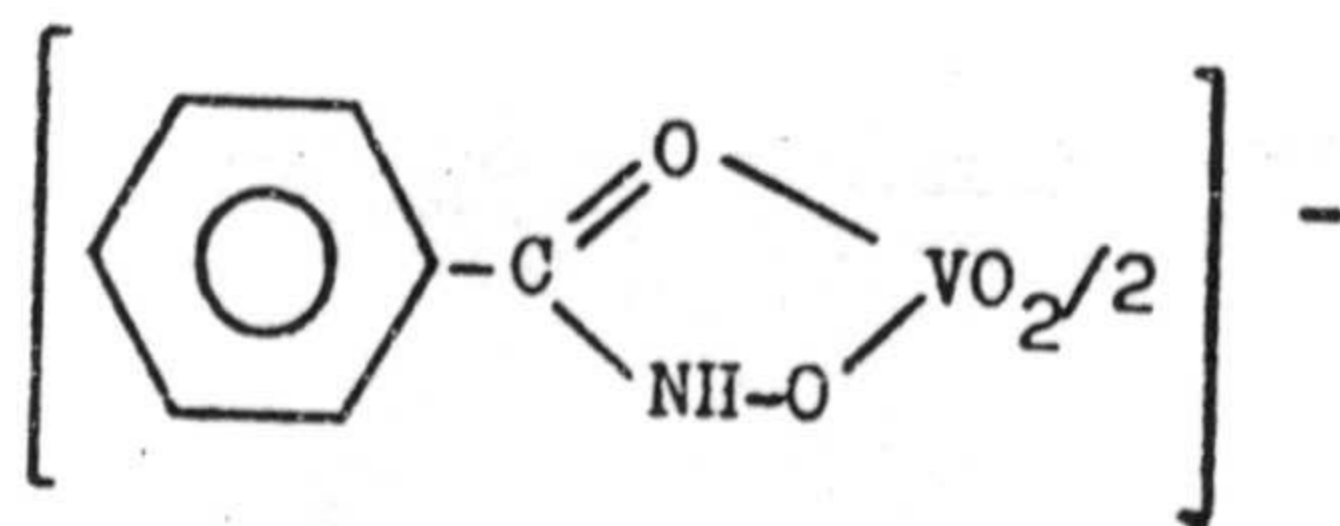


Dutta y Lahiri han aislado complejos de V(V) con los ácidos cinamohidroxámico, antranil hidroxámico, p-nitrobenzo hidroxámico y m-nitrobenzohidroxámico, para los que propone genéricamente la fórmula (78):



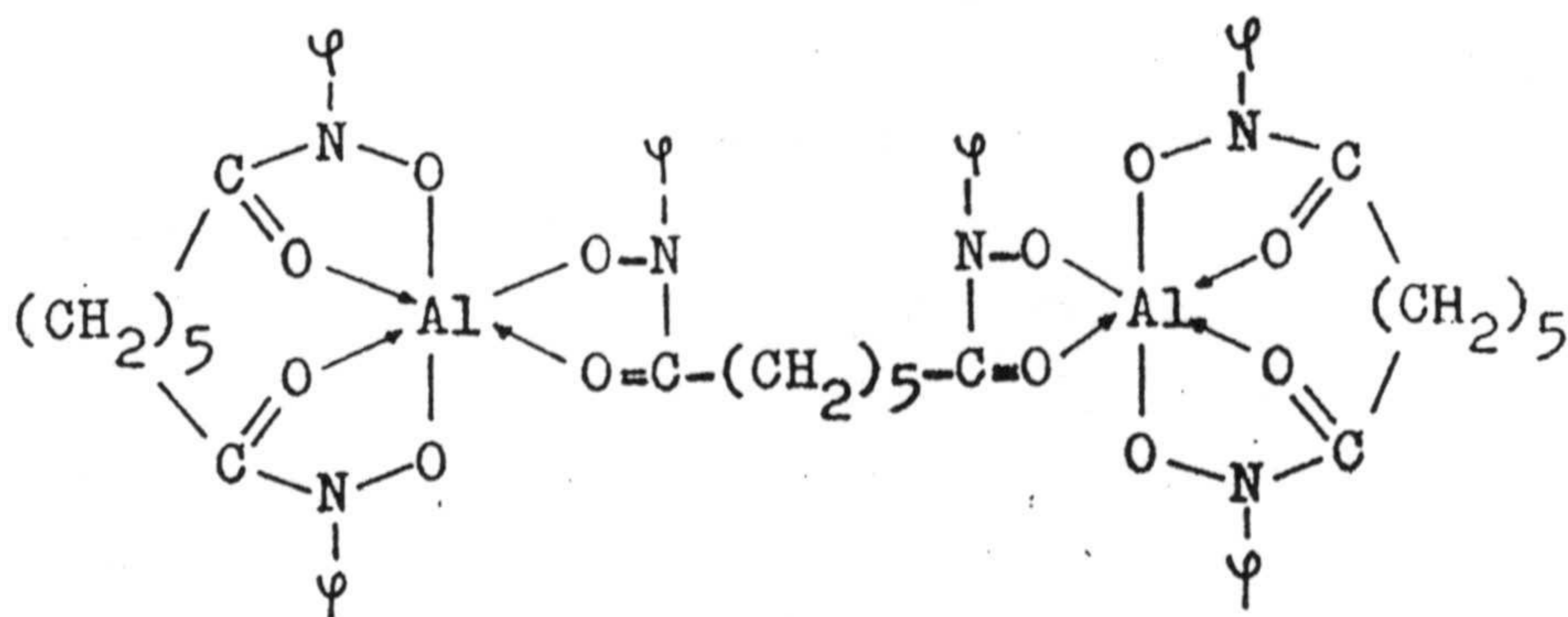
(XI)

aunque March (70) ha sugerido para el complejo con el ácido benzohidroxámico una estructura cargada negativamente:



(XII)

Para el complejo de Al(III) con el ácido pimelil-bis-N-fenilhidroxámico, Ghosh ha propuesto la estructura:



(XIII)

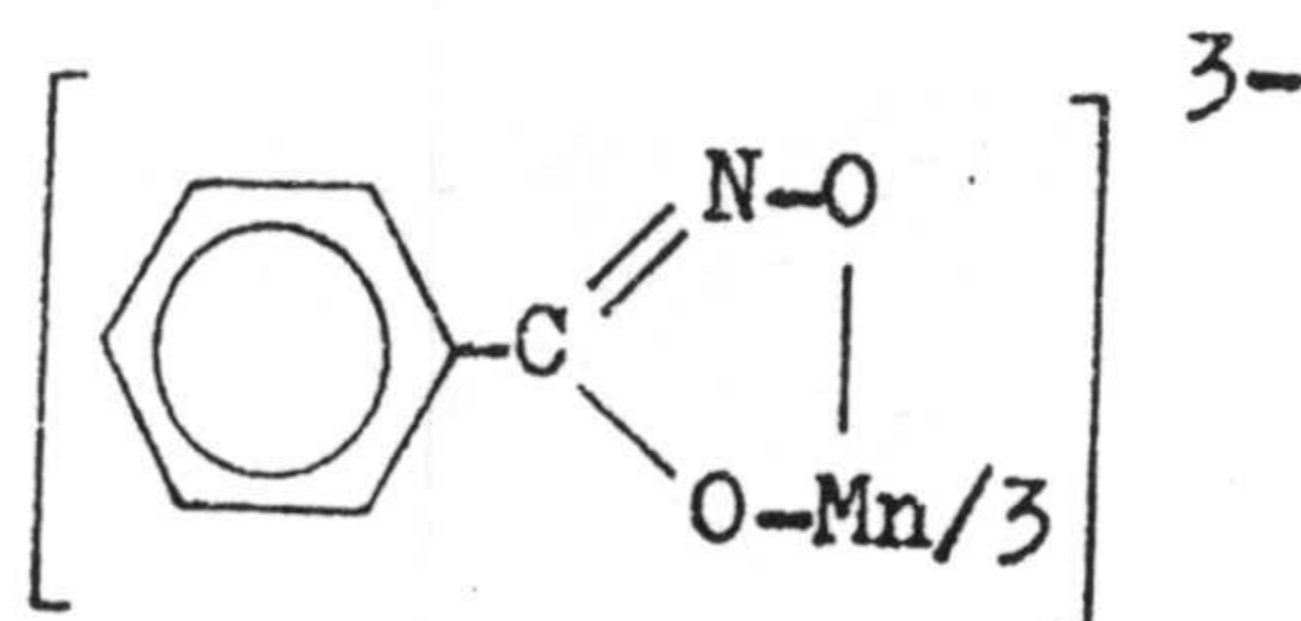


-Complejos con la forma Enol.

Una segunda posible forma de actuación de los ácidos hidroxámicos es como enol, esto es, actuando como ácido hidroxímico.

Tal actuación implica una previa enolización del correspondiente hidroxámico que se suele encontrar como tal. En medio básico, no obstante, el equilibrio ceto-enólico se encuentra algo más desplazado y es mayor la proporción de la forma enólica, siendo, por tanto, en este medio donde se forman los complejos de este tipo.

Como ejemplo significativo podemos citar el complejo originado entre manganeso y ácido benzohidroxámico para el que Miller y Yoe (81) han propuesto la estructura:

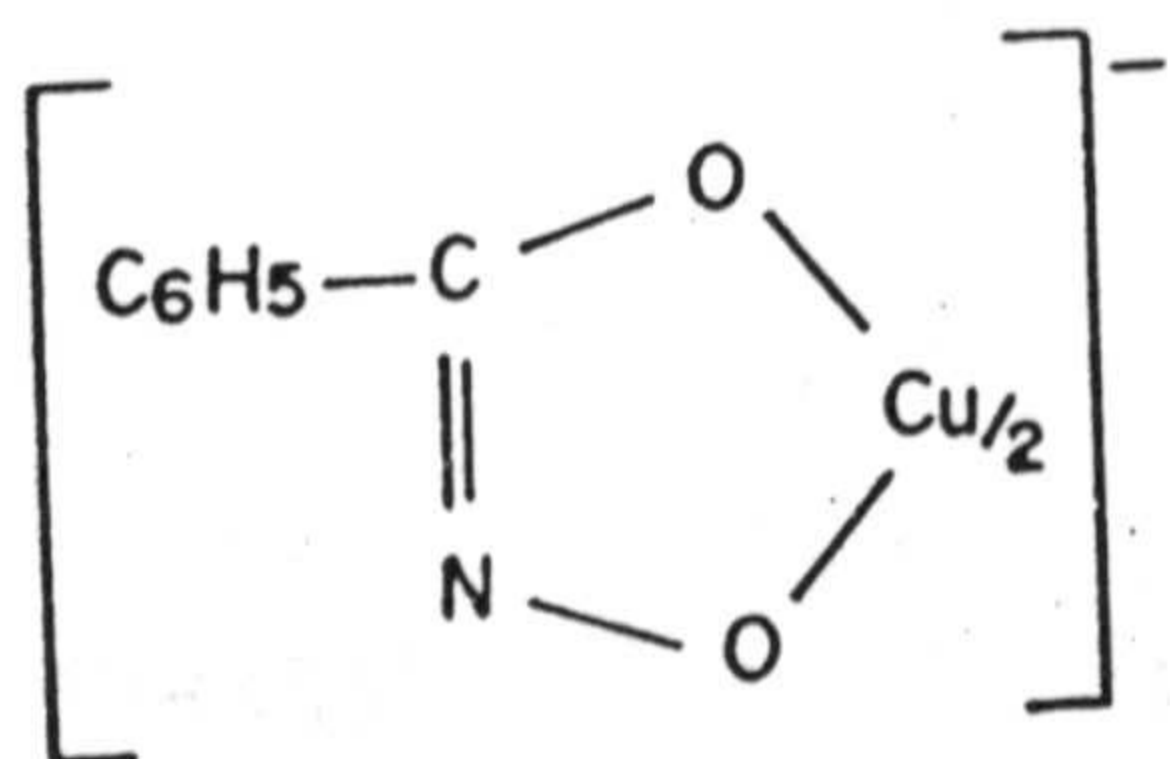


(XIV)

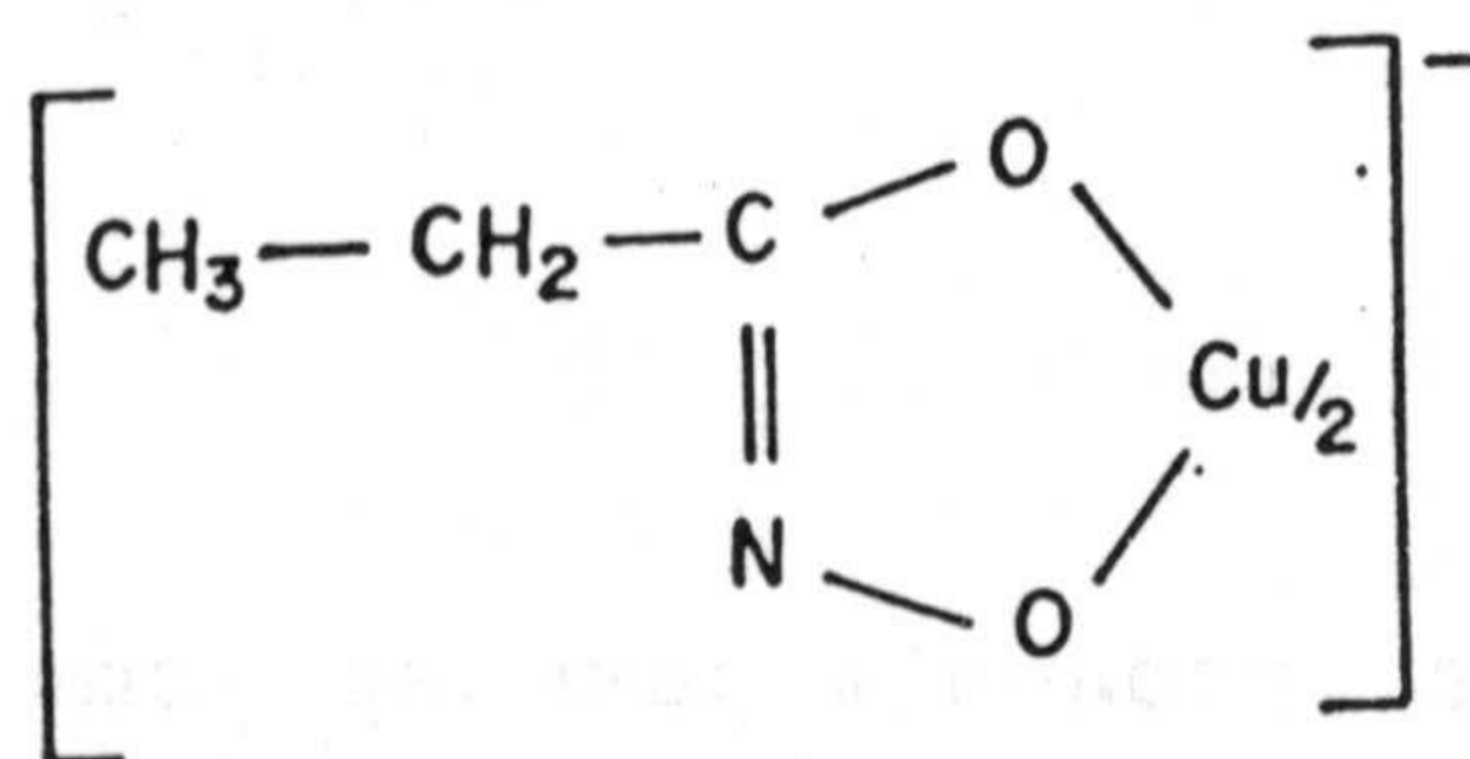
Varias razones permiten suponer como verdadera la estructura citada. Sólo se forma en medio básico, destruyéndose en medio ácido. Se confirma su naturaleza aniónica por su actuación frente a resinas aniónicas por las que es fuertemente retenido. Por otra parte, no es extraíble en disolventes apolares, mientras que si se extrae en presencia de sales de amonio cuaternario (82). Por otra parte, la formaldoxima ( $\text{CH}_2=\text{N}-\text{OH}$ ) reacciona con dicho ión originando un color casi igual, mientras que el ácido N-fenilbenzohidroxámico, en el que la tautomería ceto-enólica está impedida, no origina la misma reacción.



Igual estructura se ha propuesto para los complejos que origina el Cu.(II) con el ácido benzohidroxámico y propionhidroxámico en medio básico (84):

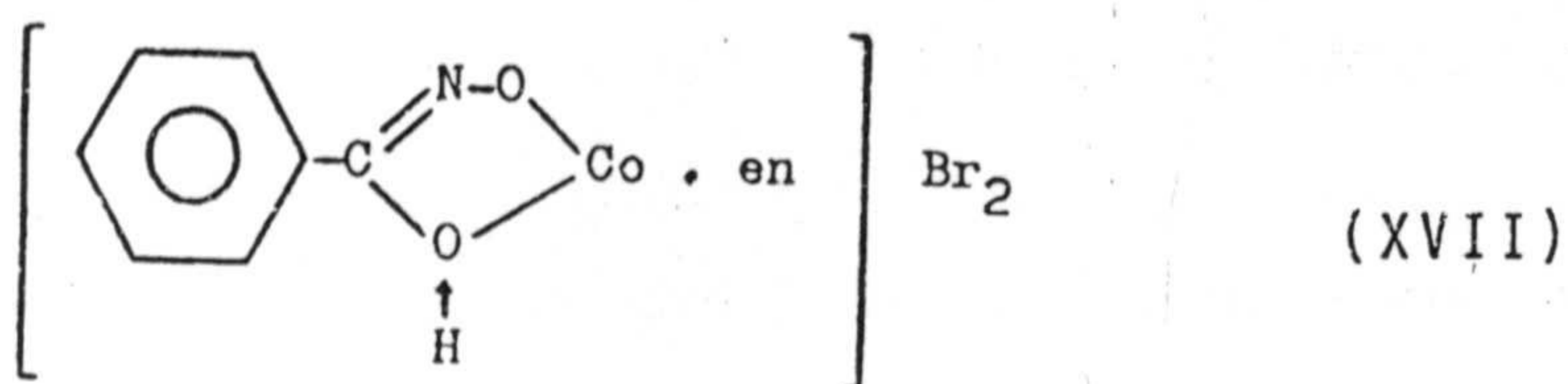


(XV)



(XVI)

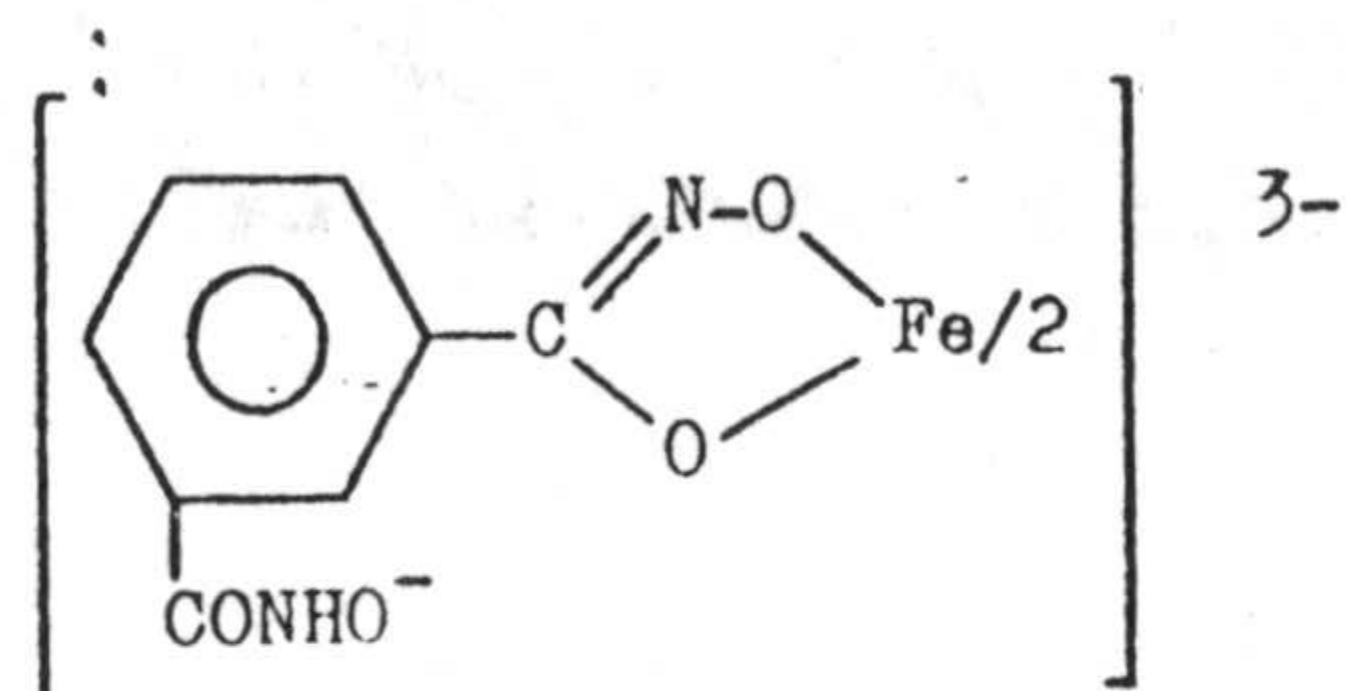
El complejo del ácido benzohidroxámico y Cu(II) en presencia de etilendiamina muestra la estructura (84)



Chakraborty señala que los complejos que origina el cobalto (II) con los ácidos benzohidroxámico, cinamohidroxámico, dihidrocinamohidroxámico y metoxicinamohidroxámico, en medio ácido débil y estequiometría 1:2 (M:L), son oxidados en medio básico a los correspondientes complejos aniónicos de Co(III).

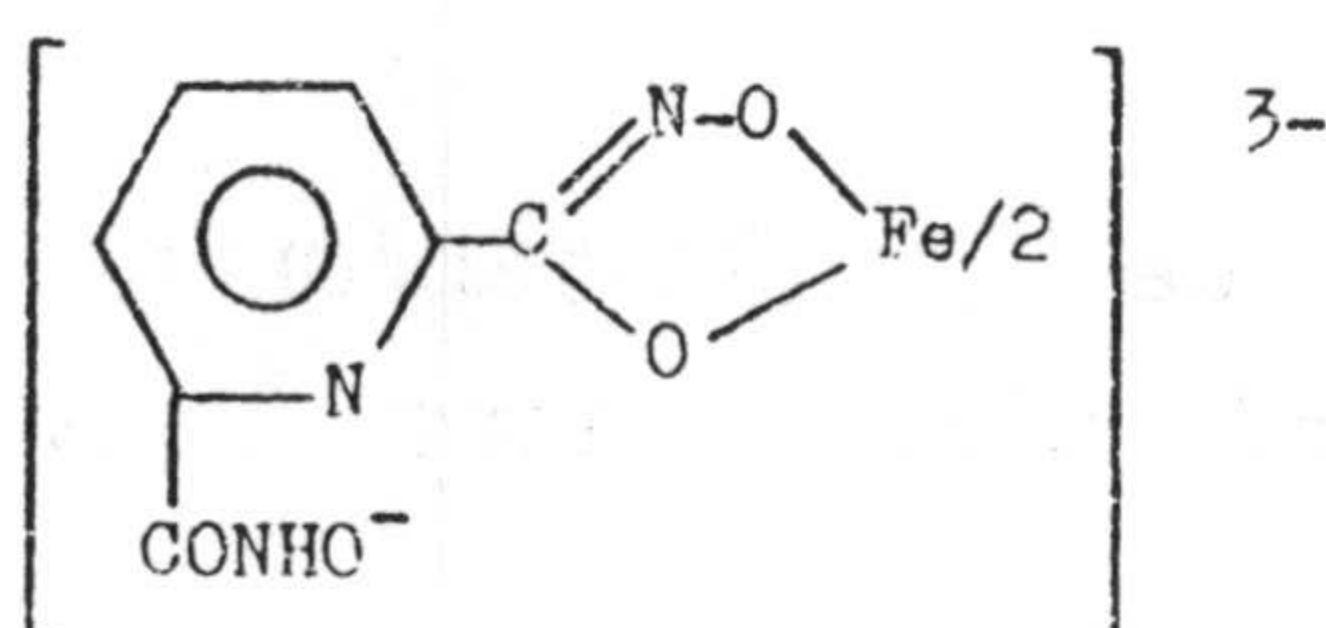
El hierro (III) también origina complejos con ácidos hidroxámicos enolizados. Así, se ha descrito para el isoftaldihidroxámico (85), complejo que se forma a pH 10:





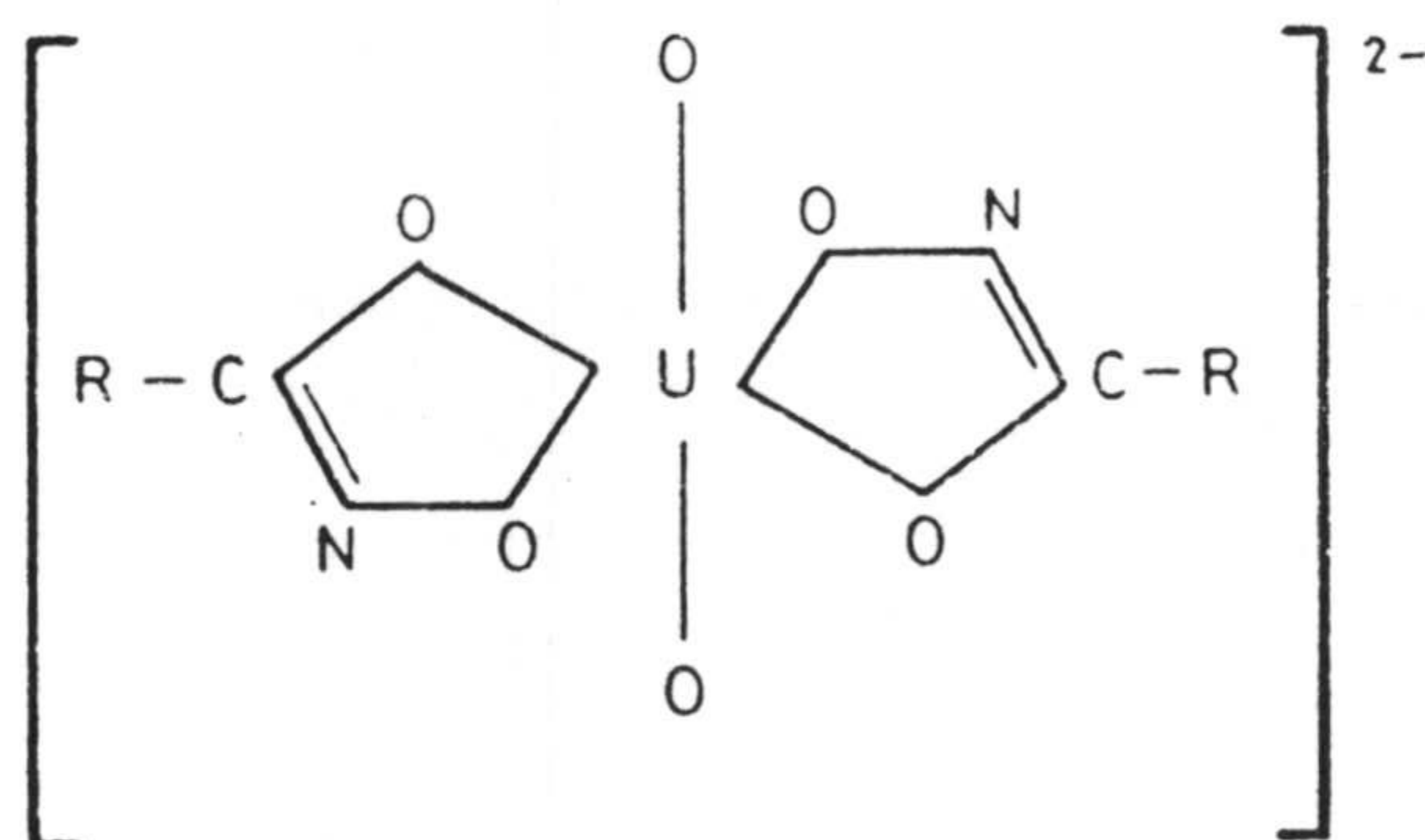
(XVIII)

o la propuesta para el complejo con el ácido dipicolindihi-  
droxámico a pH=11 (86):



(XIX)

Para el complejo originado entre  $\text{UO}_2(\text{II})$  y el ácido  
mandelohidroxámico a pH=8 se ha propuesto la estructura  
(87):

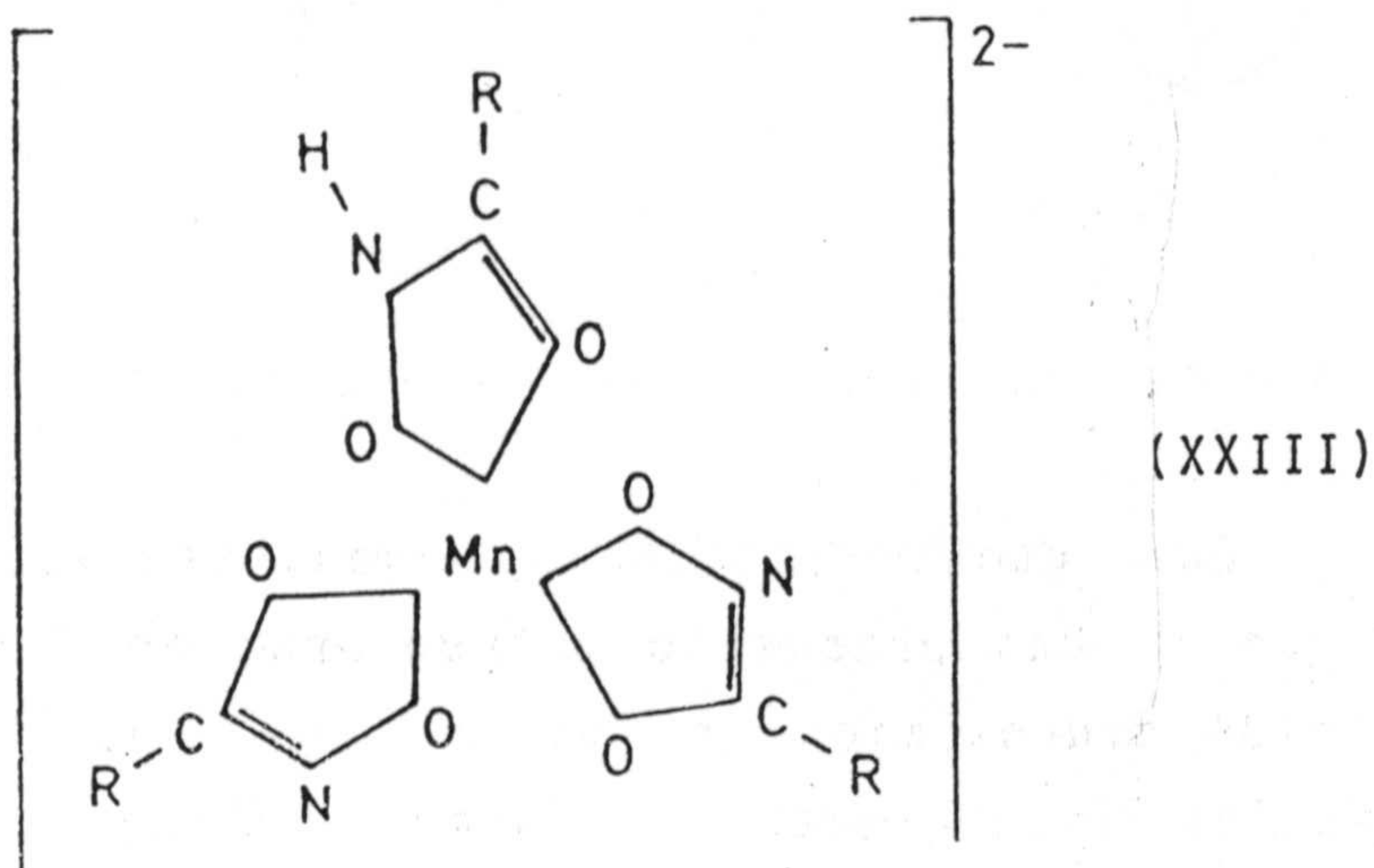


(XX)

estructura análoga a la propuesta para el producto de  
reacción de  $\text{Cu}(\text{II})$  con el mismo reactivo a pH 11 (88):

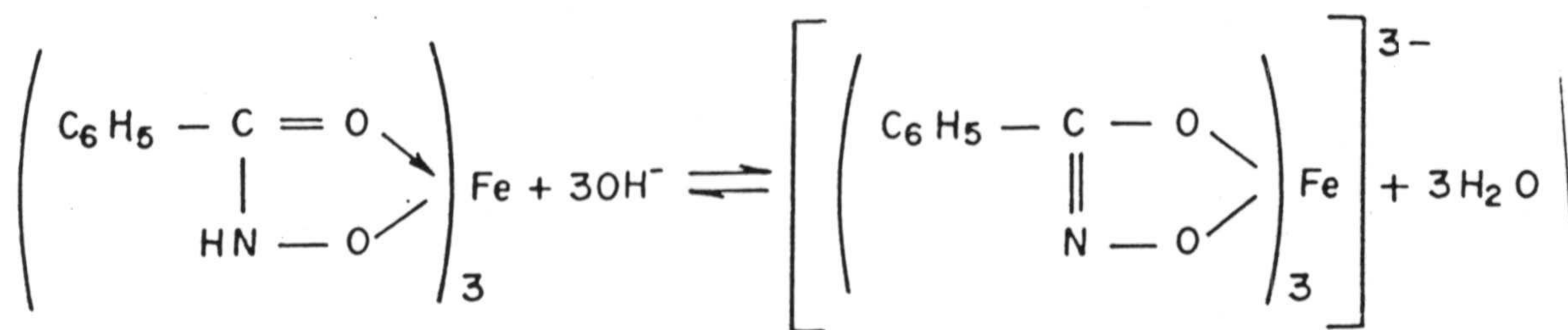


estequiometría (3:1), carga del manganeso (+3, pues se oxida en el medio amoniacoal empleado) y carga del complejo (-2, pues son necesarias dos moléculas de sal de amonio cuaternario) (89):



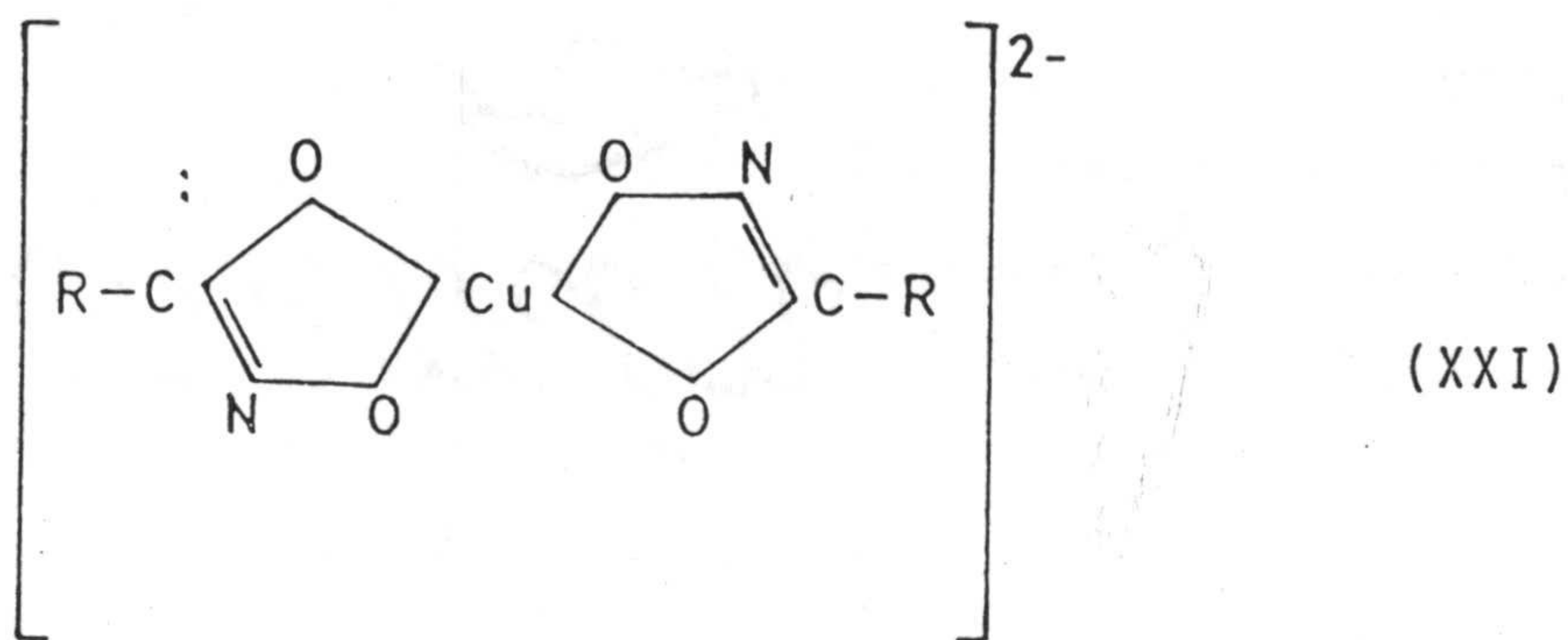
En ocasiones se ha encontrado que los complejos se pueden dar con cualquiera de las dos formas, encontrándose por tanto, en equilibrio los dos complejos, equilibrio que se desplaza en función de la acidez del medio.

Epstein y Straub (90) lo han propuesto para los complejos sólidos originados entre el Fe(III) y el ácido benzohidroxámico a partir de estudios por espectroscopía Mossbauer:



Igual se ha propuesto para complejos del ácido bórico con el ácido benzohidroxámico (91)

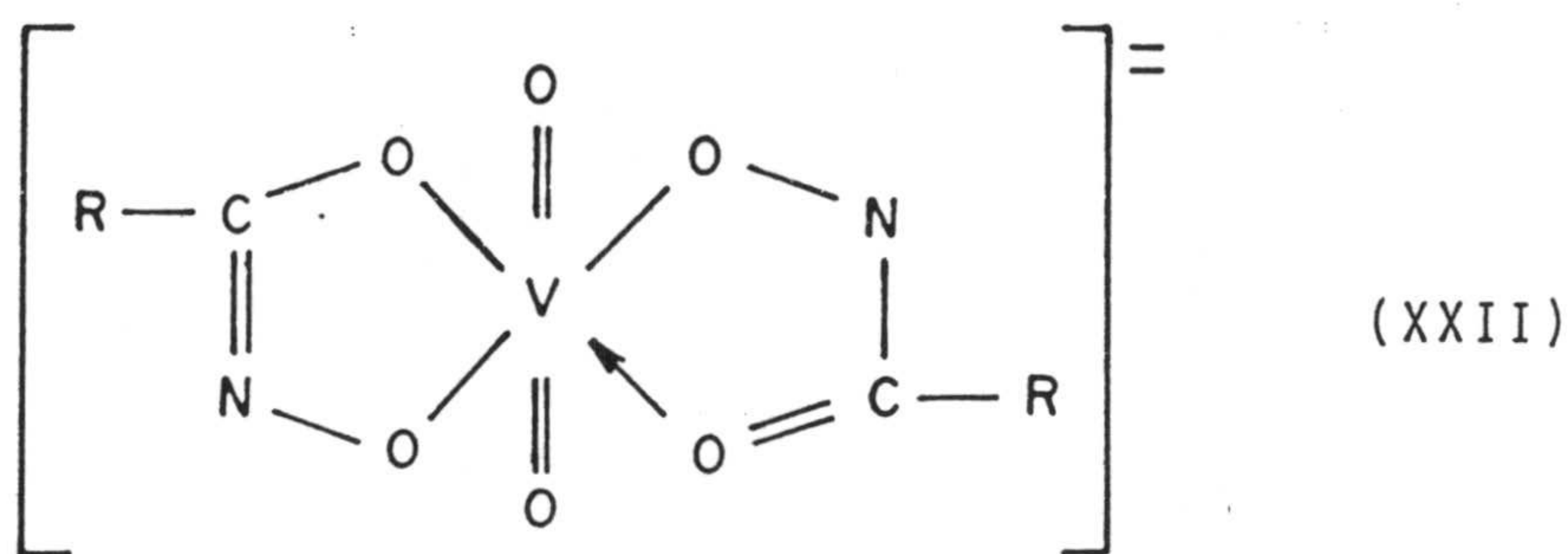




-Complejos con ambas formas de los ácidos hidroxámicos.

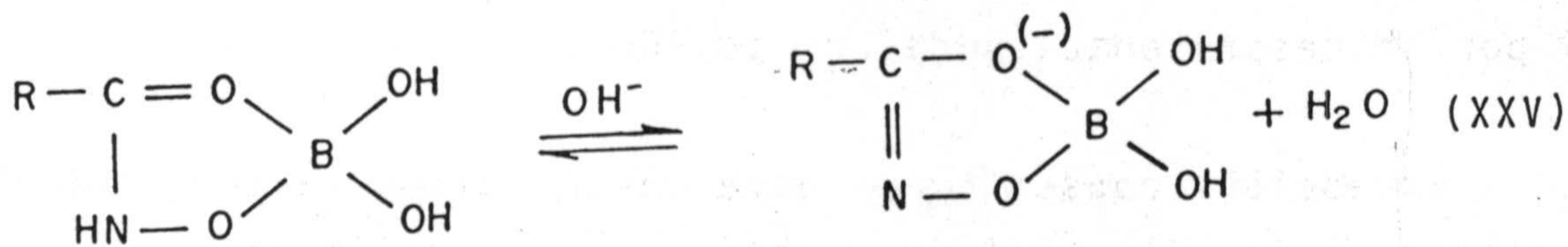
En algunas ocasiones se han estudiado complejos para los que se han propuesto estructuras en las que interviene el ácido hidroxámico en sus dos posibles formas, pues unas moléculas intervienen en forma enólica y otras en forma cetónica.

Así se ha propuesto para el complejo de V(V) del ácido mandelohidroxámico teniendo en cuenta la estequiometría 2:1 (L:M) y la carga que presenta, que es de dos, lo cual obliga a que sean dos las moléculas de sal de amonio cuaternario por mol de complejo las necesarias para originar un compuesto eléctricamente neutro y extraíble en consecuencia (89):



Caso análogo es el del complejo de manganeso con el mismo reactivo, pues se propone una estructura en la que dos moléculas actúan en forma enólica y una en forma cetónica. De esta forma se cumplen los requerimientos de





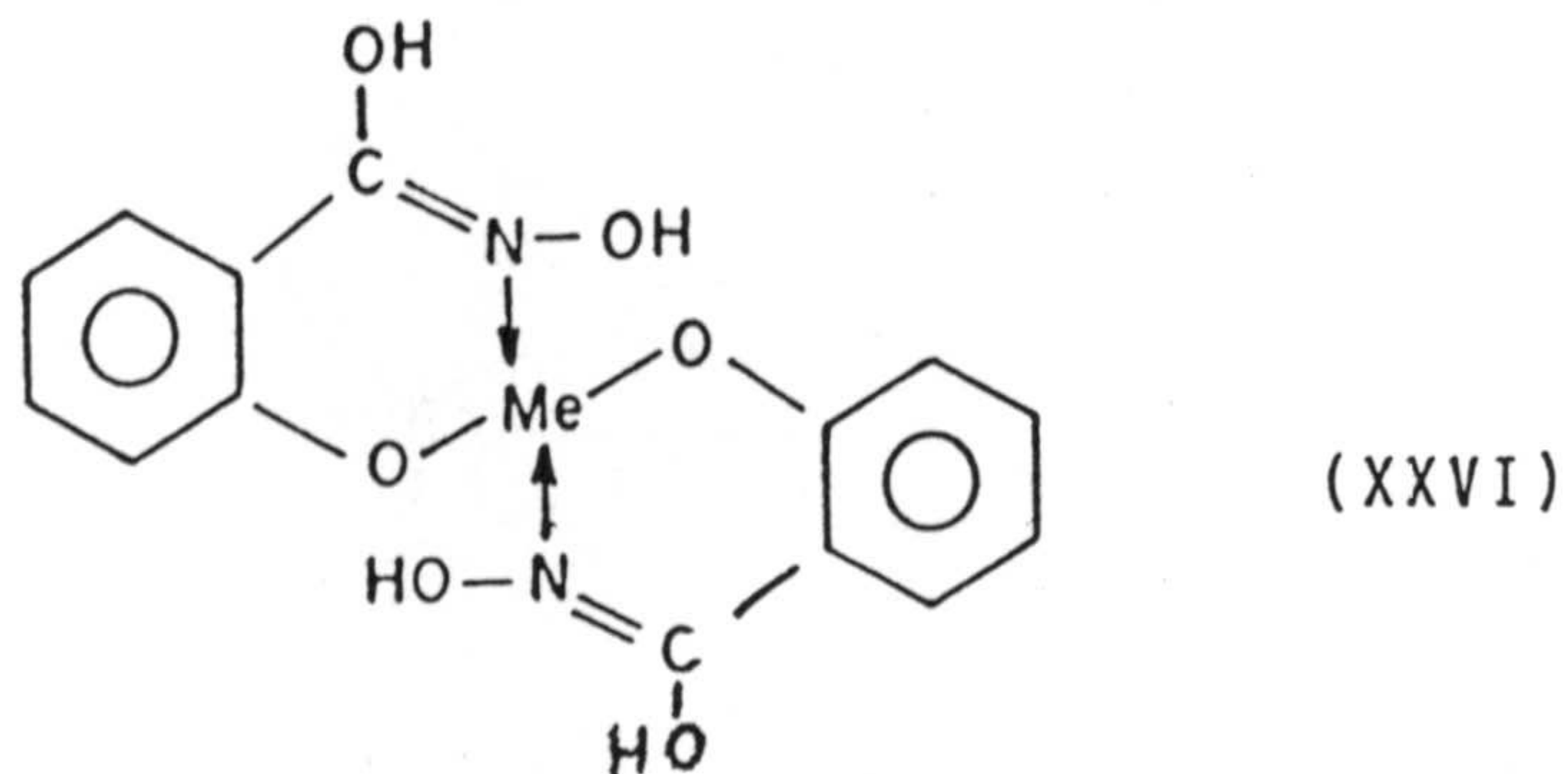
-Complejos con reactivos que presentan otros grupos complejantes aparte el hidroxámico

La presencia de otros sustituyentes con capacidad quelante es una molécula además del grupo hidroxámico y siempre que aquel se encuentre en una posición adecuada en la molécula, modifica la capacidad quelante de ésta.

#### 1.- Grupo OH en posición orto en ácidos arilhidroxámicos

Se pueden citar diversos complejos. El más conocido es el que resulta de la introducción de un grupo OH en posición contigua al grupo hidroxámico. Tales son los ácidos salicilhidroxámico y sus derivados.

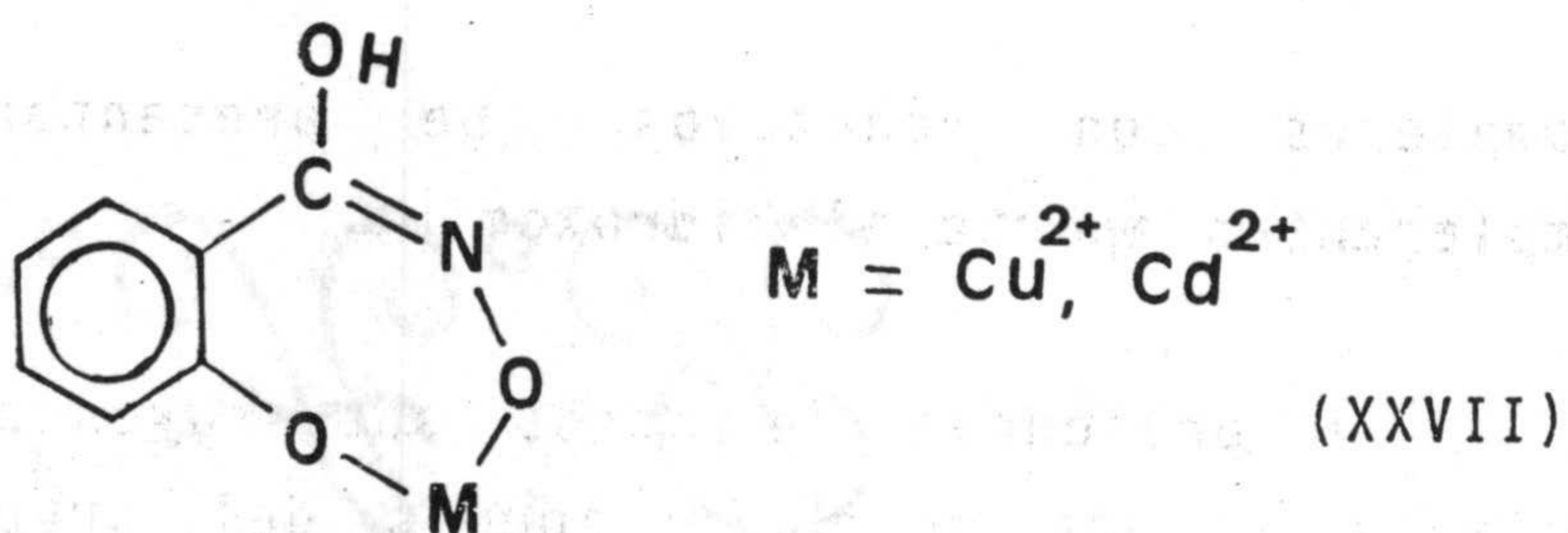
Se han postulado diversas estructuras para los complejos del salicilhidroxámico. Bhaduri (92, 93) sugiere que es el nitrógeno hidroxámico el que interviene en la complejación, al igual que ocurre con la salicilaloxima, junto con el OH fenólico para formar complejos de estequiometría 2:1



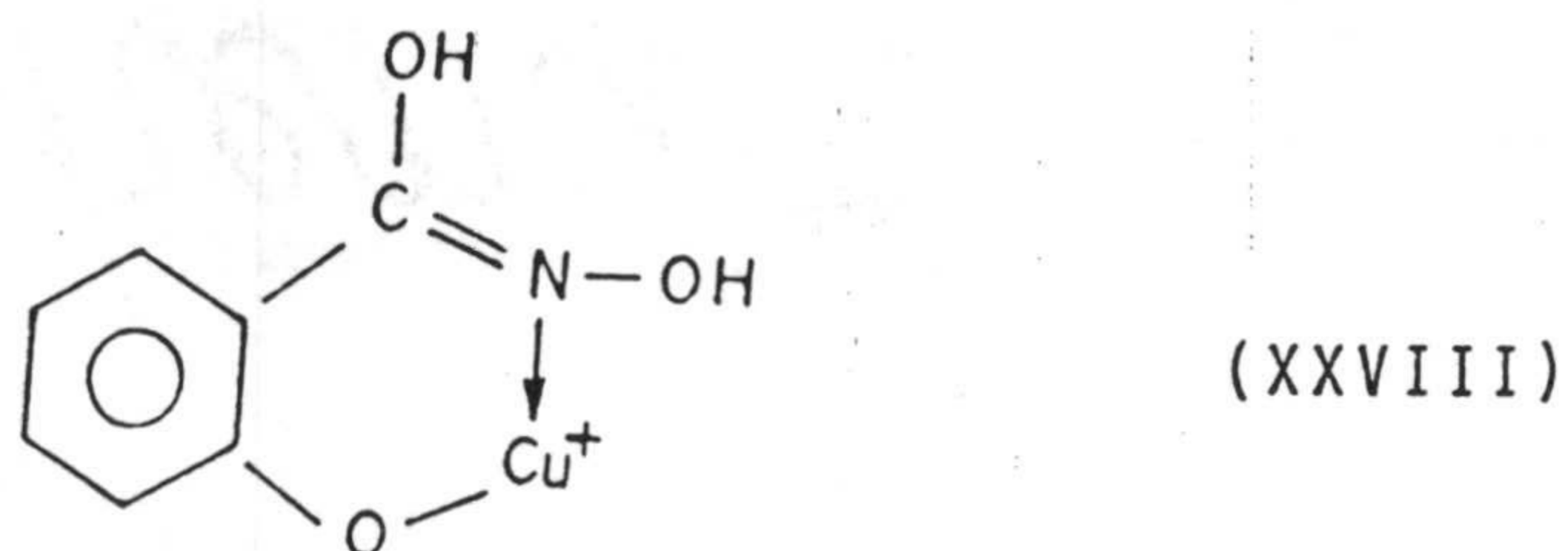


Estos complejos son solubles en medio ácido fuerte, lo cual se ha explicado como debido a la formación de una sal por la desprotonación del grupo -NOH.

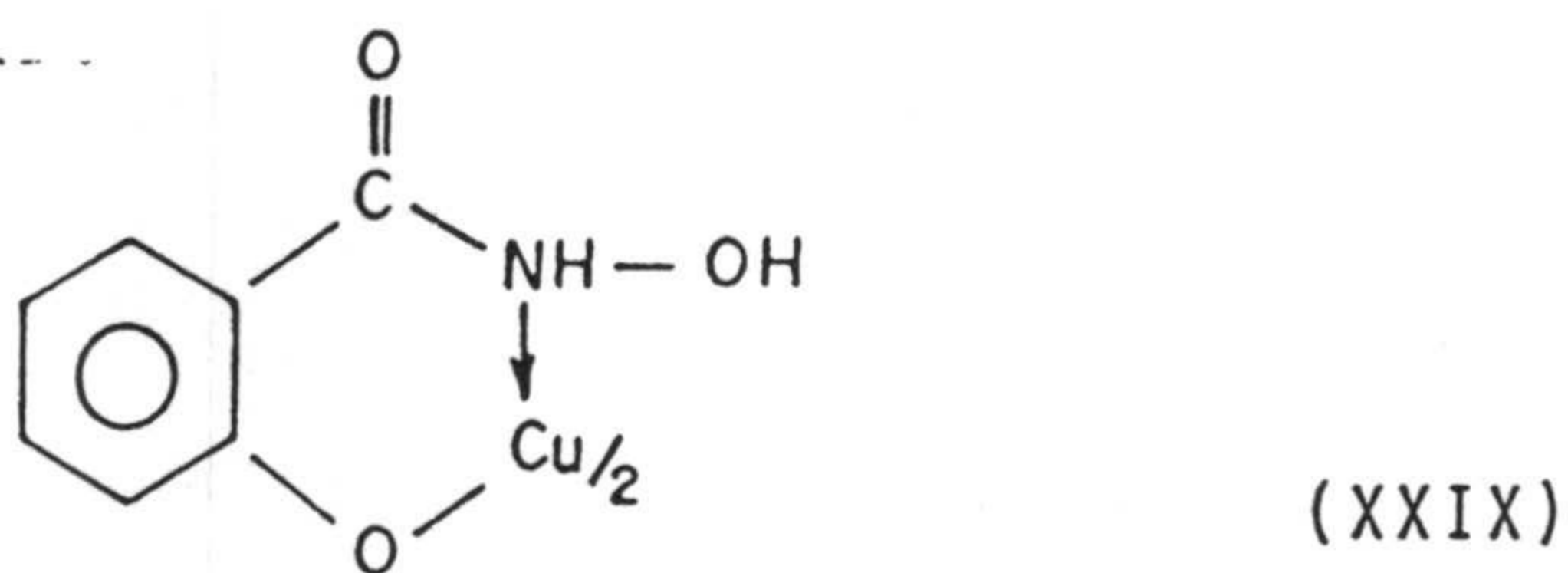
Excepción constituyen para este mismo autor los complejos de Cu(II) y Cd(II) para los que la unión del grupo hidroxámico se efectuaría a través de los oxígenos fenólicos e hidroxámicos:



Jabalpurwala descarta esta última afirmación y concluye de sus estudios acerca de las constantes de estabilidad de los complejos de esta familia de ligandos, que con el Cu(II) también actúan como N-donor siendo la estructura propuesta (95):



Mahadevan, por su parte, aunque está de acuerdo con la forma de complejación del salicilhidroxámico sobre el cobre, propone otra estructura en la que éste se encuentra en forma cetónica (96):



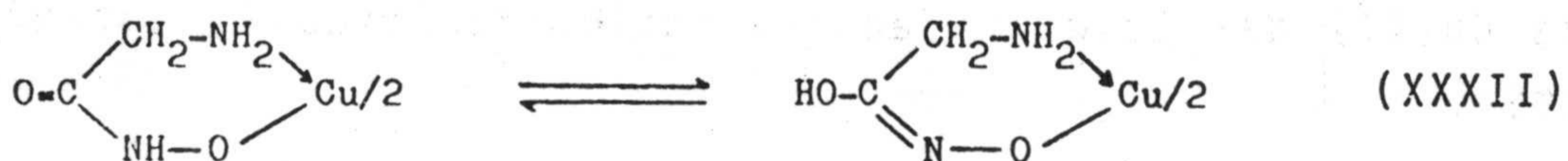






2.-Grupo amino en posición beta respecto al grupo hidroxámico.

Otra posibilidad descrita, es la presencia de un grupo amino en posición beta. Ejemplo es el complejo de Cu(II) con el ácido aminoacetohidroxámico, para el que se ha propuesto el equilibrio (102):



La unión al átomo de cobre se efectúa a través del grupo amino y el OH hidroxámico sin intervención del grupo carbonilo. Para el complejo de Fe(III) se proponen estructuras análogas.

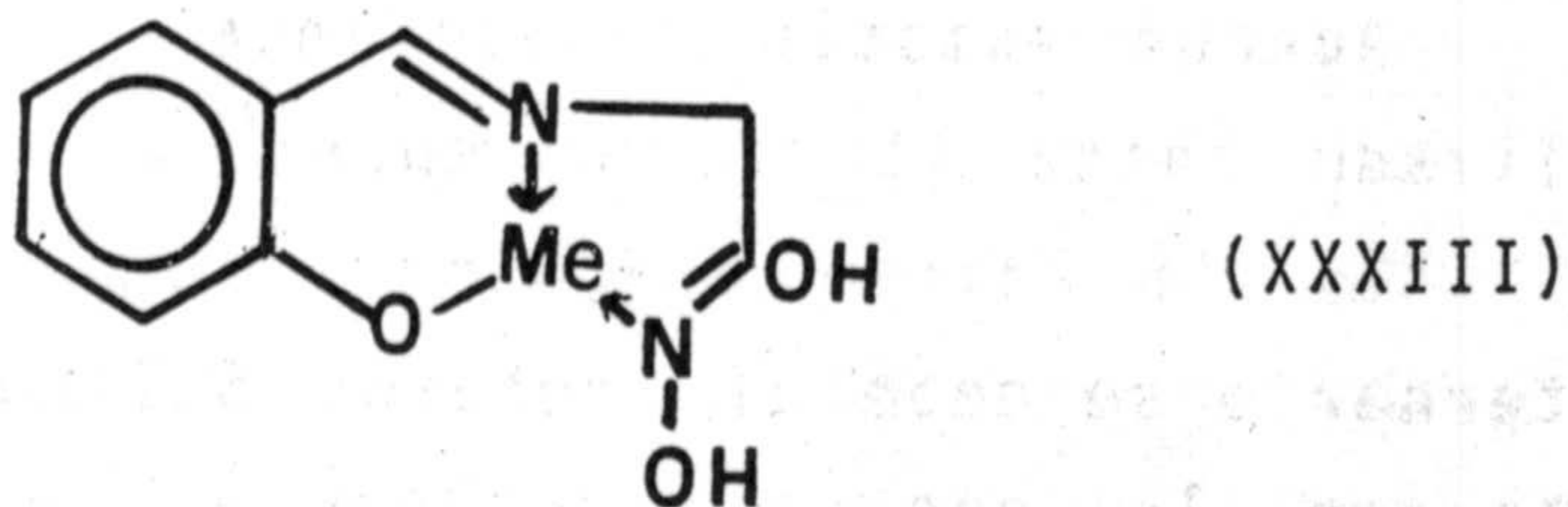
3.-Grupo azometínico en posición beta respecto al grupo hidroxámico.

Se obtienen estos compuestos por condensación de ácidos aminoarilhidroxámicos o aminoacetohidroxámico con aldehidos, con lo cual se obtienen reactivos que son simultáneamente ácidos hidroxámicos y bases de Schiff. Además estos grupos están en la molécula en posiciones tales que ambos pueden intervenir en la complejación.

Un ejemplo de esta clase de compuestos es la que resulta de la condensación del ácido amino acetohidroxámico con salicilaldehido, con beta-hidroxinaftaldehido o con resorcilaldehido (128).



En ellos, la forma de actuación del grupo hidroxámico a la hora de la complejación es la enólica y no la cetónica, pudiendo representarse los complejos originados por la estructura general:



de los que se han sintetizado complejos de Ni(II), UO<sub>2</sub>(II), Co(II) y Cu(II).

#### 4.- APLICACIONES ANALITICAS DE LA EXTRACCION DE QUELATOS DE ACIDOS HIDROXAMICOS CON SALES DE AMONIO CUATERNARIO.

Los ácidos hidroxámicos constituyen una de las dos clases de reactivos orgánicos más profusamente utilizados en el campo del análisis inorgánico de iones metálicos, por no citar su empleo en la determinación de gran número de compuestos orgánicos que pueden originar ácidos hidroxámicos y que pueden ser determinados indirectamente por esta vía.

La mayor parte de las aplicaciones analíticas de estos reactivos en el campo del análisis inorgánico emplean las técnicas gravimétrica y espectrofotométrica.

Dentro de los diferentes métodos espectrofotométricos propuestos podemos distinguir dos grandes grupos: las determinaciones en medio homogéneo y las determinaciones extractofotométricas.



Estas últimas son las que nos interesan y, dentro de éstas, muy especialmente aquellos métodos que efectúan la extracción en presencia de sales de amonio cuaternario.

A estos nos vamos a referir revisando rápidamente la extensión de su uso.

Aunque existen antecedentes, gran parte del estudio realizado hasta la fecha sobre la extracción de complejos metálicos de ácido hidroxámicos mediante sales de amonio cuaternario se debe al Profesor Salinas López y su escuela, tanto en lo que se refiere a estudios básicos como aplicaciones analíticas.

En la siguiente tabla se recogen los principales métodos propuestos para la determinación de iones metálicos que presentan la característica de emplear sales de amonio cuaternario para posibilitar la extracción a disolventes orgánicos.



ION	Reactivo	Fase orgánica	Medio (pH)	(nm)	Rango linealidad (mg.L <sup>-1</sup> )	(l.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Ref.	
Cu(II)	SHA	Ad-AcEt	12,5		0,3-4,3	- -	103	
	FTMA	Ad-AcEt	9,6	325	0,1-2,5	- -	104	
	MHA	Ad-To	11,0	375	1-6	11.000	105	
Fe(III)	FAHA	Ad-To	4,5	430	1-10	6.280	106	
Mn(II)	DPDHA	Ad-Bz	NH <sub>4</sub> OH 0,4 M	500	0,5-5	4.100	107	
	BHA	Ad-To	8,3	460	0,3-10	3.830	108	
Mo(VI)	SHA	Ad-To	8,0	500	0,8-13,5	3.600	109	
	TDSHA	Ad-Bz	10,0	495	0,3-2,3	1.960	110	
	BHA	BLDA-AcEt	10,0	480	0,4-3,2	4.919	111	
	MHA	Ad-To	- -	380	1,6-5,7	7.480	112	
	BHA	Ad-To	HCl	300	0,7-6,7	8.400	113	
	SHA	Ad-To	HNO <sub>3</sub>	315	0,3-6,7	11.230	114	
	IFTDHA	Ad-To	9,5-10	350	1,0-7,0	5.942	115	
	FTMHA	Al-Bz	8,7	350	3 - 8	4.640	116	
					375		3.820	
		MHA	Ad-To	HCl 4M	375	1 - 4	16.100	130
Ti(IV)	BHA	TOA-Cl <sub>3</sub> CH	1-3	350	0,02-5,0	- -	117	
	SHA	TOA-To	0,5-8	350	- -	12.000	118	
	BHA	SCN-Al-Bz	HCl 6-8M	360	0,2-3,5	18.200	119	



V(V)	SHA	SCN-Bz	1,2	420	0,5-2,6	17.700	129
	DPDHA	Ad-Bz	9,1	540	0,3-5	4.300	120
	IFTDHA	Ad-AcEt	10,8	380	0,6-5	15.100	115
	FTMHA	Al-Bz	6,4	575	0,3-5	5.095	116
	o-ClBHA	Ad-To	3,5	390	1,5-3	5.250	121
				485	1,5-4	4.630	
	BHA	Ad-To	2,9	400	0,4-10	5.090	108
				485		4.650	
	SHA	Ad-To	9,2	392	0,6-6,6	6.430	108
				585		4.790	
	TDSHA	Ad-Bz	5,0	550	0,4-2	7.340	122
	FHA	Ad-To	9,0	530	0,5-5	13.000	123
	o-ABHA	Ad-Bz	9,5	550	0,2-2,2	21.960	125
	PHA	Ad-Bz	7,6		1,3-3,1		126
	MHA	Ad-Bz	8,0	500	2-10	5.400	127
	THA	SCN-Ad-To	1,9	685	0,3-1,0	11.000	159
UO <sub>2</sub> (II)	MHA	Ad-To	9,5	320	5-16	14.250	87

DPDHA: ácido dipicolindihidroxâmico; IFTDHA: ácido isoftaldihidroxâmico; FTMHA: ácido ftalmonohidroxâmico; o-ClBHA: ácido o-clorobenzohidroxâmico; BHA: ácido benzohidroxâmico; SHA: ácido salicilhidroxâmico; TDSHA: ácido 5,5'-tiodisalicilhidroxâmico; FHA: ácido furano-2-hidroxâmico; o-ABHA: ácido o-aminobenzohidroxâmico; MHA: ácido mandelohidroxâmico; Ad: Adogên 464, Al: Aliquat; Bz: benceno; To: tolueno; AcET: acetato de etilo; BLDA: cloruro de bencillaurildimetil amonio; FAHA: ácido fenilacetohidroxâmico; MHA: ácido piracinhidroxâmico; MHA: ácido mandelohidroxâmico; TOA: triocetilamina; THA: tiofen-2-hidroxâmico.



## COBRE

Se ha estudiado el complejo de este ión con los ácidos salicilhidroxámico (103) y ftalmonhidroxámico (104), usando como fase orgánica disolución de Adogen 464 en acetato de etilo. En ambos casos se ha demostrado la estequiometría 3:2 (M:L). Cuando se emplea ácido salicilhidroxámico se cumple la ley de Beer en el rango 0,3-4,3 mg.L<sup>-1</sup> y entre 0,1-2,5 mg.L<sup>-1</sup> cuando se usa el ácido ftalmonhidroxámico.

Con ácido mandelohidroxámico, el Cu(II) origina un complejo de estequiometría 2:1 divalente negativo y extraíble en disolución toluénica de Adogen 464 en la que presenta un máximo de absorción a pH 11 a 380 nm. La ley de Beer se cumple entre 1-6 mg.l<sup>-1</sup> de Cu(II) con un error relativo del 2,9% y una absortividad molar de 11000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> (105).

## HIERRO

El ácido fenilacetohidroxámico origina un complejo de color anaranjado con Fe(III) a pH 4,5 que se extrae en disolución toluénica de Adogen 464. El máximo de absorción del extracto aparece a 430 nm y la ley de Beer se cumple entre 1-10 mg.l<sup>-1</sup> con una absortividad molar de 6280 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. El método se ha aplicado tras el estudio de interferencias pertinente a la determinación de hierro en complejos vitamínicos y comprimidos (106).

## MANGANESO

Se ha propuesto el ácido dipicolindihidroxámico para la determinación extractofotométrica de manganeso. El complejo que se origina tiene estequiometría 1:2 (M:L) y se extrae a partir de disoluciones amoniacaes 0,4 M en



disolución bencénica de Adogen 464 presentando la asociación iónica una estequiometría 1:3. La absortividad molar es de  $4100 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . La ley de Beer se cumple entre  $0,5-5 \text{ mg.L}^{-1}$  de Mn(II). Interfieren, aún en pequeñas concentraciones,  $\text{CN}^-$ , AEDT, Fe(III), Cu(II) y Al(III) (107).

Con el ácido benzohidroxámico origina el Mn(II) un complejo de estequiometría 1:3 (M:L) que se extrae a pH 8,3 en disoluciones toluénicas de Adogen 464. La ley de Beer se cumple entre  $0,3-10 \text{ mg.l}^{-1}$ , siendo la absortividad molar  $3830 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . La estequiometría de la asociación iónica es 1:2. El método se ha aplicado a la determinación de manganeso en aceros (108).

También se ha estudiado el complejo que origina el manganeso con el ácido salicilhidroxámico, el cual presenta una estequiometría 1:2 (M:L) siendo divalente negativo, lo que supone que la estequiometría de la asociación iónica también es 1:2. La extracción se efectúa a pH 8,0 y el máximo de absorción se encuentra a 500 nm. La recta de calibrado se establece hasta  $13,5 \text{ mg.L}^{-1}$  de Mn(II), siendo la absortividad molar de  $3600 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Se ha aplicado también a la determinación de manganeso en aceros (109).

El ácido 5,5'-tiodisalicilhidroxámico origina con éste ión un complejo de color rojo extraíble en disolución bencénica de Adogen 464, presentando un máximo de absorción a 495 nm. Esta extracción es completa a partir de pH 9. La estequiometría del complejo es 3:2 (L:M) y 1:6 para la asociación iónica. La ley de Beer se cumple en el rango de  $0,3-2,3 \text{ mg.l}^{-1}$  para una razón de fases 10. La absortividad molar es de  $19600 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Se ha aplicado al análisis de manganeso en aceros (110).

El ácido benzohidroxámico origina un complejo en medio amoniacal extraíble en cloruro de bencil lauril



dimetil amonio disuelto en acetato de etilo, con una estequiometría para la asociación iónica de 1:3 (complejo:resina). Se ha aprovechado esta extracción para proponer un nuevo método de determinación de manganeso por espectrofotometría de absorción atómica, midiendo la absorbancia a 480,0 nm. La recta de calibrado se establece entre 0,4-3,2 mg.L<sup>-1</sup> (111).

El complejo de Mn(II) con el ácido mandelohidroxámico presenta una estequiometría 3:1 y es divalente negativo. La extracción comienza a pH superior a 8,8 y es máxima a partir de pH 10. A este pH el valor de la constante condicional de extracción es 8,75, expresado como logaritmo. Se cumple la ley de Beer entre 1,6-5,7 mg.L<sup>-1</sup>, siendo la absortividad molar 7500 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> y el error relativo del método, 1,2%. Se ha aplicado a la determinación de manganeso en aceros (112).

#### MOLIBDENO

El complejo de estequiometría 1:1 que origina el ácido benzohidroxámico con molibdeno en medio HCl 1,6 M, se extrae en disolución bencénica de Adogen 464 con una estequiometría 1:1 respecto a la resina. La ley de Beer se cumple leyendo a 300 nm hasta 6,7 mg.l<sup>-1</sup> siendo la absortividad molar 8400 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. El método se ha aplicado con éxito a la determinación de molibdeno en aceros (113).

Con ácido salicilhidroxámico el complejo originado posee relación estequiométrica 1:2 (M:L) y se extrae en Adogen 464 disuelto en benceno donde origina una asociación iónica de relación estequiométrica 1:2 (complejo:resina). Cuando se opera en medio nítrico 0,5 M se cumple la ley de Beer hasta 6,7 mg.l<sup>-1</sup> siendo la absortividad molar de 11230 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> (114).



El ácido isoftalaldihidroxámico se ha propuesto para la determinación de molibdeno. El complejo de estequiometría 1:2 (M:L) se extrae a pH 9,5 en disolución toluénica de Adogen 464. La ley de Beer se cumple entre 1,2-5,8  $\text{mg.l}^{-1}$  (115).

El ácido ftalmonohidroxámico origina con el molibdeno (VI) un complejo de estequiometría 1:2 (M:L) a pH 8,7 extraíble en benceno con Aliquat disuelto. En base a estos hechos se ha propuesto un nuevo método para la determinación de Mo(VI) en concentraciones comprendidas entre 3-8  $\text{mg.l}^{-1}$ . La constante global del proceso de extracción es  $9,65 \cdot 10^5$  (116).

El molibdeno (VI) se extrae en disolución toluénica de Adogen 464 en presencia de ácido mandelohidroxámico, para el que se ha sugerido una estequiometría 1:1:2:1 (Mo:Mandelo hidroxámico: $\text{Cl}^-$ :Adogen) y calculado que el logaritmo de la constante de extracción vale 3,3. La ley de Beer se cumple entre 1-4  $\text{mg.l}^{-1}$  siendo el error de la determinación 0,5% y la absortividad molar aparente  $16000 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . (130).

## TITANIO

Zmiskaya ha estudiado la extracción de los complejos que origina Ti(IV) con los ácidos benzohidroxámico y salicil hidroxámico usando como resina líquida trioctilamina y tetracloruro de carbono como disolvente orgánico. Con el ácido benzohidroxámico se originan dos complejos, el 1:2(M:L) extraído a pH comprendido entre 1-3 y el complejo ternario de estequiometría 1:2:4:2, Ti:benzohidroxámico:Cloruro:amina. Se ha propuesto un método para la determinación de titanio, para el que se cumple la ley de Beer entre 0,02-5  $\text{mg.l}^{-1}$ . Interfieren Fe(III) y Cu(II), siendo escaso el nivel de interferencia de Zr(IV), Mn(II), Ni(II) y Al(III), (117).



Usando tolueno como fase orgánica se ha propuesto un método por parte de los mismos autores para la determinación de titanio(IV) usando ácido salicilhidroxámico con el que se forma la especie 1:2:2 (Ti:salicilhidroxámico:trioctilamina) a pH comprendido entre 0,5-8. La absorptividad molar de esa especie es de  $12000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Las interferencias de Fe(III) y Cu(II) pueden eliminarse por reducción con ácido ascórbico (118).

El ácido benzohidroxámico origina con titanio, en presencia de tiocianato, un complejo de color amarillo en medio HCl 6-8 M, extraíble en Aliquat 336 en benceno. La estequiometría de éste complejo es 1:2:1:1 (Ti:benzohidroxámico:tiocianato:Aliquat). Se cumple la ley de Beer entre 0,2-3,5  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Se ha aplicado el método a la determinación de titanio en aceros y en muestras naturales (119).

En presencia de tiocianato, el ácido salicilhidroxámico origina con Ti(IV) un complejo de ligando mixto de estequiometría 1:1:3:1 (Ti:salicilhidroxámico:tiocianato:Adogen). Usando este sistema se ha propuesto un método válido entre 0,16-3,20  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  de Ti(IV), cuyo error relativo es del 1,1% y que ha sido aplicado a la determinación del contenido en ese elemento en aleaciones y rocas (129).

#### VANADIO

El ácido dipicolindihidroxámico origina con Vanadio (V) un complejo de estequiometría 1:2 (M:L), que se extrae a pH próximo a 9 en disolución bencénica de Adogen 464. La asociación iónica presenta una relación 1:3 (complejo:resina). Se cumple la ley de Beer entre 0,3-5  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  de V(V). El método es poco selectivo pues interfieren pequeñas cantidades de Fe(III), Co(II), Mn(II), Zn(II),



Al(III) y Cr(III) (120).

El ácido isoftaldihidroxámico se ha propuesto como reactivo para la determinación de V(V) pues se origina un complejo a pH 10,8 que se extrae en Adogen 464 disuelto en acetato de etilo. Hay relación lineal entre absorbancia y concentración entre 0,6-5  $\text{mg.l}^{-1}$ . Interfieren Zn(II), Bi(III), Mo(VI) y Hg(II) aún en presencia de AEDT (115).

El ácido ftalmonohidroxámico forma con V(V) a pH 6,4 complejos de estequiometría 1:2 y 1:4 (M:L), que se pueden extraer en disolución bencénica de Aliquat 336. El color amarillo en medio acuoso pasa a ser violeta tras la extracción. Cumple la ley de Beer entre 0,3-5  $\text{mg.l}^{-1}$ , siendo numerosas las interferencias del método (116).

Con el ácido o-clorobenzohidroxámico se forma la especie 1:2 (M:L) a pH 3,5. Los extractos toluénicos con Adogen 464 cumplen la ley de Beer entre 1,5-3  $\text{mg.l}^{-1}$  (121).

El ácido benzohidroxámico también se ha propuesto como reactivo de vanadio, pues forma un complejo 1:2 (M:L) que se extrae a partir de disoluciones cuyo pH es 2,9 y cumple la ley de Beer hasta 10  $\text{mg.l}^{-1}$ . Originan seria interferencia Fe(III), Mn(II) y Zr(IV), pues la de Mo(IV) se evita con ácido tartárico. Se ha aplicado con éxito este método a la determinación de vanadio en aceros y fuel-oil (108).

El ácido salicilhidroxámico, por su parte, origina un complejo de estequiometría análoga al anterior, aunque la extracción se efectúa a pH 9,2. Se cumple la ley de Beer en este caso hasta 6,6  $\text{mg.l}^{-1}$ . Interfieren los iones Fe(III), Mn(II) y Zr(IV). Da buen resultado el método para la determinación de vanadio en fuel-oil (108).



El vanadio (V) origina con el ácido 5,5'-tiodisalicilhidroxámico un complejo violeta, insoluble en medio acuoso, a pH 5. Este se extrae en disolución bencénica de Adogen464 donde se ha comprobado que existen las especies 1:1 y 1:2 (M:L). Se ha propuesto un método espectrofotométrico para la determinación de concentraciones comprendidas entre  $0,4-2 \text{ mg.l}^{-1}$ . Causan interferencia la presencia de Ti(IV) y Fe(III), habiéndose aplicado a la determinación de vanadio en aceros (122).

El ácido furanohidroxámico da lugar con el vanadio(V) da lugar a un complejo de estequiometría 1:2 (M:L) que se extrae a pH 9 en disolución toluénica de Adogen 464 originando un par iónico de estequiometría 1:1. La ley de Beer se cumple entre  $0,5-5 \text{ mg.l}^{-1}$ . Causan interferencia Fe(III), Al(III), Ti(IV), Zr(IV), Mo(VI) y W(VI). Se ha aplicado el método a la determinación de vanadio en aceros (123).

El ácido furanohidroxámico origina con vanadio en presencia de oxalato, en medio ácido, un complejo ternario de estequiometría 1:2:1:3 (M:L:C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>=</sup>:Adogen), extraíble en disolución toluénica de Adogen 464. La ley de Beer se cumple entre  $2-15 \text{ mg.l}^{-1}$  de oxalato y se ha aplicado a la determinación de oxalato en orina (124).

Con ácido tiofén-2-hidroxámico, el V(V) origina un complejo extraíble en disolución toluénica de Adogén 464 a pH 9-10,5 cuya estequiometría (M:L:Adogén 464) es la 1:2:3 (159)

Con este mismo ácido y en presencia de tiocianato, se origina un complejo extraíble en disolución toluénica de Adogén 464 a pH =1,9 y al que corresponde la estequiometría 1:2:1:3 (M:L:tiocianato:Adogen 464). La ley de Beer se cumple entre 0,3-1,0 ppm para una razón de fases  $V_w/V_o = 5$



y entre 0,6-2,5 ppm cuando esta razón es 1. Absortividad molar :  $11000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . El método se aplica a la determinación de vanadio en petróleos.

El ácido o-aminobenzohidroxámico al reaccionar con el ión V(V) origina un complejo de color violeta que, a pH 9,5, se extrae en disolución bencénica de Adogen 464. La estequiometría de la especie es 1:2:1 (M:L:Adogen). El método propuesto se cumple entre  $0,2-2,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  (125).

El vanadio se extrae en presencia del ácido piracin hidroxámico con disolución de Adogen 464 en acetato de etilo a pH 7,6. La estequiometría del complejo es 1:2 (M:L) con dos cargas negativas, siendo el logaritmo de la constante de extracción 6,85. La ley de Beer se cumple entre  $1,3-3,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  con un error del 0,7%. Se ha aplicado a la determinación de vanadio en petróleos (126).

El ácido mandelohidroxámico reacciona con vanadio originando disoluciones de color violeta que, a pH 8, se extraen en disolución bencénica de Adogen 464. La especie extraída tiene una estequiometría 1:2:2 (M:L:Adogen) y una constante condicional de extracción cuyo logaritmo, a ese pH, vale 7,76. Se cumple la ley de Beer entre  $3-8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  y el error relativo del método es del 1,1 %. Son serias interferencias la presencia de Ti(IV) y Zr(IV). Se ha aplicado a la determinación de vanadio en aceros (127).

En presencia de oxalato, el ácido mandelohidroxámico origina con V(V) un complejo ternario extraíble en disolución toluénica de Adogen 464 y cuya estequiometría en medio HCl 2N es 1:1:1:3 (M:L:oxalato:Adogen) y cuya constante de extracción vale, expresado como logaritmo, 11,6. La reacción se ha aplicado a la determinación espectrofotométrica de V(V) en concentraciones comprendidas entre  $0,7-2,8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  cuando la razón de fases es de 6,



siendo el error del 0,9%. Se ha aplicado a la determinación de vanadio en aceros.:

## URANIO

Con el ácido mandelohidroxámico, el ión  $UO_2$  (II) origina un complejo de color amarillo en medio básico que se extrae en disoluciones toluénicas de Adogen 464. La especie extraída es la 1:2:2 ( $UO_2$ (II):L:Adogen). Se ha propuesto un nuevo método para la determinación de uranilo en concentraciones comprendidas entre 5-16  $mg.l^{-1}$  con un error relativo del 0,9%. Constituye seria interferencia la presencia de Mn(II), Cu(II), Co(II), Mo(VI), Zr(IV) y Fe(III) (87).

En la presente Memoria se exponen los resultados encontrados en el estudio de cuatro ácidos hidroxámicos derivados del benzohidroxámico y salicilhidroxámico. En concreto, los resultantes de introducir los grupos bromo o nitro en diversas posiciones. De esta forma se pretende aumentar, por una parte, la sensibilidad de las reacciones al introducirle estos sustituyentes y, por otra, aumentar la selectividad de las reacciones frente a iones metálicos al situar en posiciones próximas al grupo complejante, que es el hidroxámico, otros grupos que pueden ejercer impedimento estérico, reduciendo, en consecuencia, la reaccionabilidad. De los reactivos aquí estudiados no se conocen aplicaciones analíticas, aunque sí otros datos que se irán señalando en el transcurso de la Memoria.



CAPITULO II

SINTESIS E IDENTIFICACION DE LOS ACIDOS 3-BROMOBEN-  
ZOHIDROXAMICO, 5-BROMOSALICILHIDROXAMICO, 3-NITRO-  
BENZOHIDROXAMICO Y 5-NITROSALICILHIDROXAMICO.



2.- SINTESIS E IDENTIFICACION DE LOS ACIDOS 3-BROMOBENZOHI-  
DROXAMICO (3BrBHA), 5-BROMOSALICILHIDROXAMICO (5BrSHA),  
3-NITROBENZOHIDROXAMICO ( 3NO<sub>2</sub>BHA) Y 5-NITROSALICILHI-  
DROXAMICO (5NO<sub>2</sub>SHA).

La síntesis de los ácidos 3BrBHA, 5BrSHA y 5NO<sub>2</sub>SHA se realizó en dos etapas:

1) Síntesis de los ésteres 3-Bromobenzoato de metilo, 3-Bromosalicilato de metilo y 5-Nitrosalicilato de metilo según el procedimiento clásico de esterificación.

2) Síntesis de los respectivos ácidos hidroxámicos a partir del correspondiente éster metílico según el procedimiento que se citará mas adelante para cada uno de ellos.

La síntesis del ácido 3NO<sub>2</sub>BHA se realizó en una sola etapa 2) pues se disponía del éster correspondiente.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Reactivos y disoluciones utilizadas.

- Acido 3-Bromobenzoico MERCK para síntesis.
- Acido 5-Bromosalicílico MERCK para síntesis.
- Acido 5-Nitrosalicílico ALDRICH.
- Ester 3-Nitrobenzoato de metilo ALDRICH.
- Clorhidrato de hidroxilamina PANREAC PRS.
- Alcohol metílico PANREAC PRS.
- Acido sulfúrico concentrado PANREAC R.A.
- Hidróxido potásico PANREAC R.A.
- Disolución de hidróxido sódico al 12% PANREAC R.A.
- Disolución de ácido acético 2 N. PANREAC R.A.

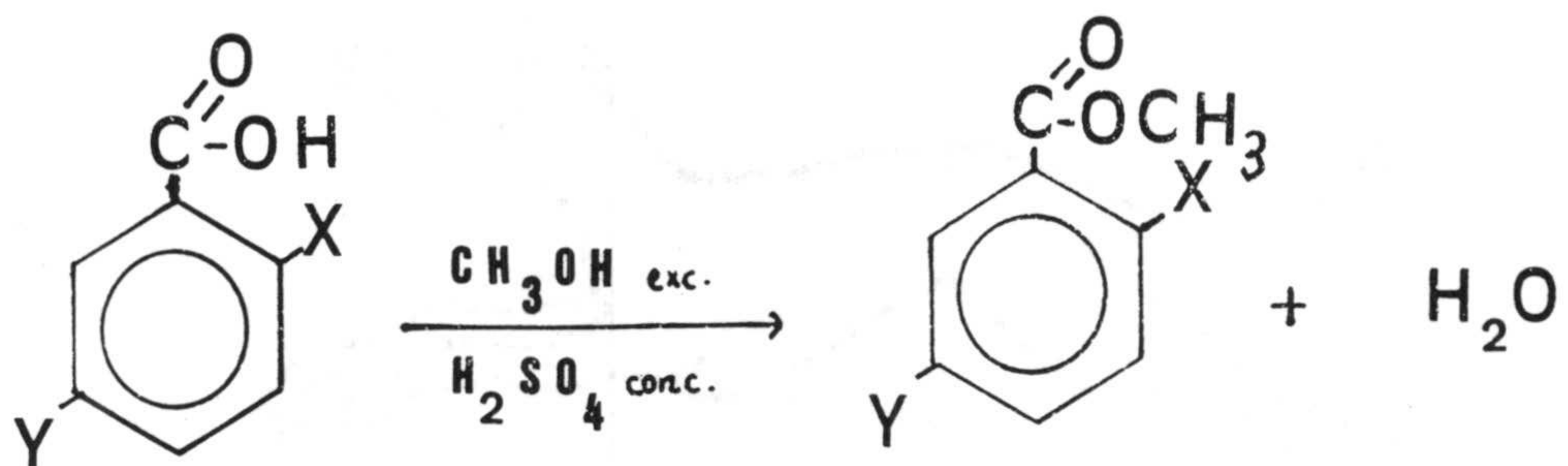


### Aparatos utilizados.

- Espectrofotómetro IR Beckman Mod. 4250.
- Rotavapor Heidolph.
- Aparato de punto de fusión Gallenkamp.
- Horno de combustión Carlo Erba Strumentazione "Elemental Analyzer" mod. 1106. En él se ha realizado el análisis elemental de C, H y N.

### 2.1.-SINTESIS E IDENTIFICACION DE LOS ESTERES 3-BROMO-BENZOATO DE METILO (I), 5-BROMOSALICILATO DE METILO (II) Y 5-NITROSALICILATO DE METILO (III).

Los ésteres se obtienen a partir del correspondiente ácido carboxílico, mediante el procedimiento de esterificación directa con alcohol metílico, usando como catalizador  $H_2SO_4$ , según el esquema general:



donde X = H (I); OH (II) y (III)  
Y = Br (I) y (II) ;  $\text{NO}_2$  (III)



## Obtención

### I: 3-BROMOBENZOATO DE METILO.

Se calienta a reflujo en un matraz de fondo redondo una mezcla de 20 g de ácido 3-bromobenzoico, 41 ml de metanol y 1 ml de ácido sulfúrico concentrado a la que se ha añadido unos trocitos de plato poroso. La mezcla se mantiene a reflujo durante ocho horas, tiempo suficiente para completar la esterificación del ácido, como pudo comprobarse mediante seguimiento del proceso por cromatografía en capa fina.

El exceso de alcohol se elimina por destilación y el crudo de la reacción se trata con bicarbonato sódico para neutralizar el ácido; se obtiene una solución que cristaliza al enfriar. Los cristales blancos obtenidos se recristalizan varias veces en una mezcla etanol:agua (3:2, V/V) y se lavan con agua fría.

El punto de fusión es 31-32°C, dato que coincide con el encontrado en bibliografía (131).

El rendimiento de la reacción es del 72%.

### II: 5-BROMOSALICILATO DE METILO.

En un matraz de fondo redondo se coloca una mezcla de 21,7 g de ácido 5-Bromosalicílico, 40,5 ml de metanol y 4 ml de ácido sulfúrico concentrado. Se añaden unos trocitos de plato poroso y se calienta a reflujo durante 18 horas, al cabo de las cuales se ha completado la esterificación, como pudo comprobarse por cromatografía en capa fina. Al enfriar, se obtienen unos cristales en forma de agujas de color blanco. Se calientan suavemente, hasta completa disolución, se neutraliza el ácido sulfúrico con acetato sódico, se deja



enfriar nuevamente la disolución y se filtra el sólido obtenido. Los cristales así obtenidos se recristalizan varias veces en metanol y se lavan en agua fría.

El punto de fusión es 61-62°C, habiéndose logrado un rendimiento del 56%.

### III: 5-NITROSALICILATO DE METILO.

15 g de ácido 5-Nitrosalicílico y 34 ml de metanol se colocan en un matraz de fondo redondo y se añade 1 ml de ácido sulfúrico concentrado y unos trocitos de plato poroso. La mezcla se calienta a reflujo durante 15 horas, tiempo idóneo de esterificación, que ha sido establecido, igual que en los casos anteriores, mediante el seguimiento de la reacción por cromatografía en capa fina. El crudo de reacción se disuelve en unos 100 ml de éter, y se agitan en embudo de decantación con una disolución de 5 g de acetato sódico en 50 ml de agua sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; se recoge la capa orgánica, que se seca en el rotavapor donde se evapora el disolvente, obteniéndose un sólido blanco-beige

El sólido obtenido se disuelve en agua caliente, se filtra y deja cristalizar, favoreciéndose este último proceso por adición de unos ml de metanol a la disolución acuosa aún caliente. La recristalización se repite varias veces lavando los cristales con agua fría.

Los cristales obtenidos, de color blanco-beige funden a 110°-111° C. El rendimiento es del 70%



## 2.2.- CRITERIOS DE IDENTIFICACION Y PUREZA.

Como criterios de identificación y pureza de los productos obtenidos se han empleado: a) análisis elemental; b) cromatografía en capa fina y c) espectro infrarrojo.

### 2.2.1.- Análisis elemental.

Los datos experimentales correspondientes al análisis elemental de los tres ésteres sintetizados, así como los teóricamente calculados, relativos al carbono, nitrógeno e hidrógeno se encuentran recogidos en la tabla 2-1. en la cual puede observarse una buena concordancia entre las respectivas series de valores.

TABLA 2-1.

Esteres metílicos. Análisis elemental

		% C	% N	% H
I 3 Bromobenzoato de metilo	Experimental	--	-	--
	Teórico ( $C_7H_7O_2Br$ )	--	-	--
II 5 Bromo salicilato de metilo	Experimental	41.64	-	2.98
	Teórico ( $C_8H_7O_3Br$ )	41,57	-	3,03
III 5 Nitrosalicilato de metilo	Experimental	48,96	6,06	3,23
	Teórico ( $C_8H_7O_5N$ )	48,73	7,10	3,55



### 2.2.2.- Cromatografía en capa fina.

Sobre cromatoplasmas de gel de sílice se depositan unas gotas de solución de los ésteres obtenidos (I, II, III) disueltos en metanol y en caliente. Como líquido de desarrollo se usa una mezcla hexano-éter en la proporción 5:1 (V:V) y como revelador se emplea a) yodo (cámara cerrada saturada de vapor de  $I_2$ ) y b) ácido sulfúrico concentrado (pulverización) y posterior calentamiento

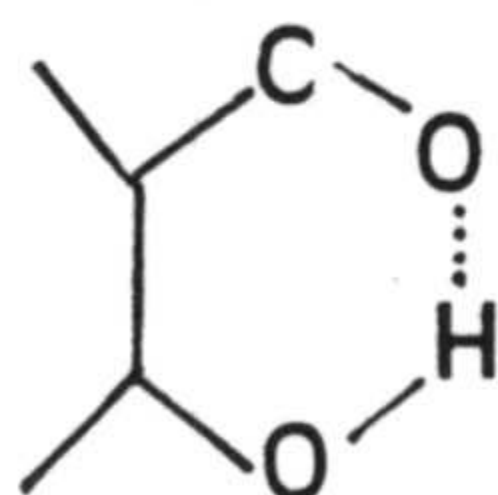
En ambos ensayos se observó una sola mancha en la cromatoplasma para los tres ésteres y por tanto se admite que el producto obtenido en cada caso corresponde a una sola sustancia química.

### 2.2.3.- Espectros infrarrojos.

Se registraron los espectros infrarrojos de los tres ésteres en pastilla de KBr en la región comprendida entre 4000 y 200  $cm^{-1}$  (figs. 2.1, 2.2 y 2.3). En las tablas 2-2, 2-3 y 2-4 se resumen, respectivamente, las bandas principales observadas y las asignaciones hechas por correlación de las frecuencias de grupo.

Podemos hacer las siguientes consideraciones :

- La región entre 1300 y 1200  $cm^{-1}$  presenta bandas intensas atribuibles a los modos de vibración C-O-R de tensión.
- La posición de la banda de tensión del enlace O-H indica que el OH fenólico parece estar (132) preferentemente asociado por enlace de hidrógeno al carbonilo





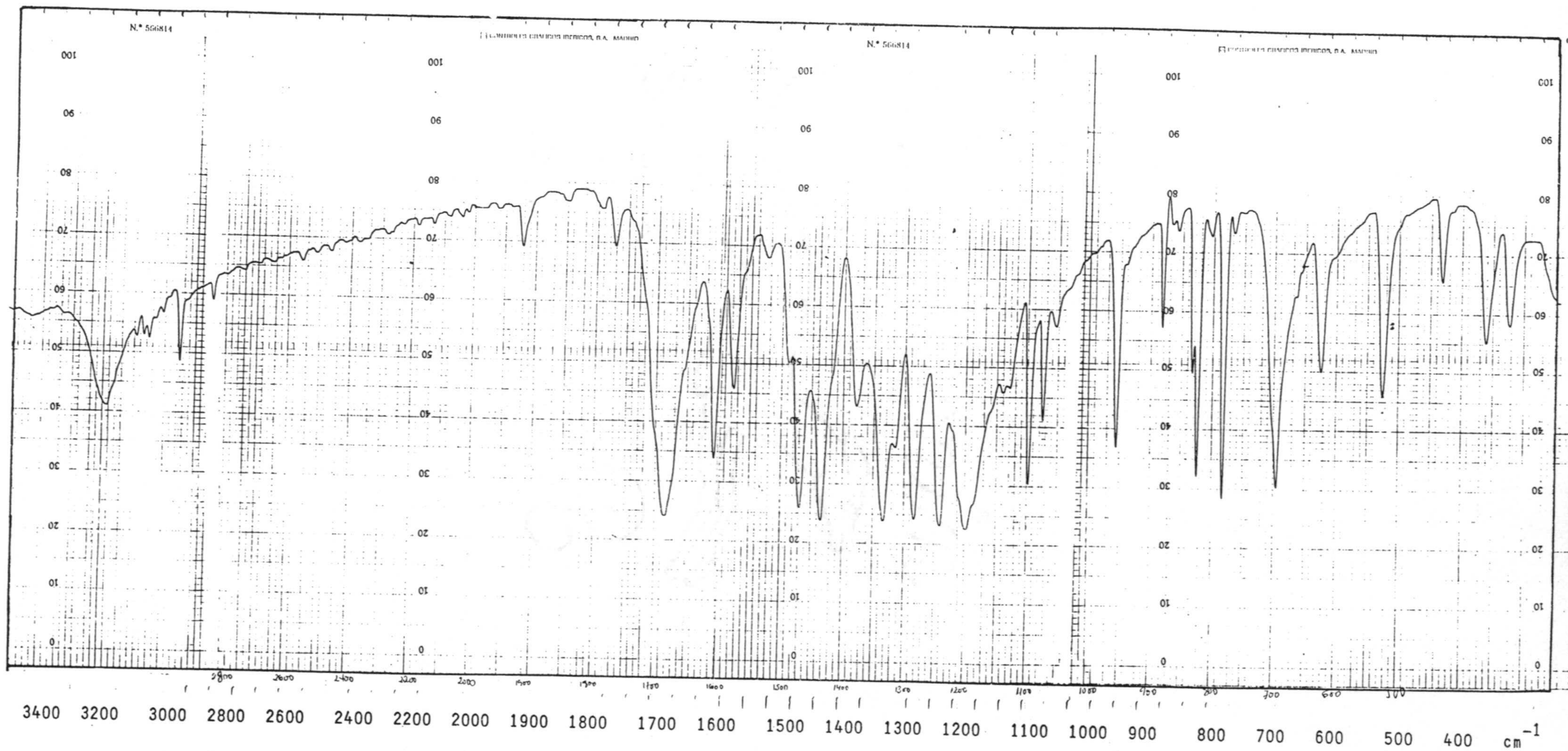


Figura 2.2.- Espectro infrarrojo del éster 5Bromo salicilato de metilo (pastilla KBr).



TABLA 2-3

Asignación de bandas en el espectro I.R. del éster 5 Bromosalicilato de metilo.

Localización de la banda en $\text{cm}^{-1}$	Intensidad	Asignación
3190	m	$\nu$ OH
1685	f	$\nu$ C=O
1605	m	$\nu$ C=C aromat.
1575	m	
1470	f	{ vibraciones del esqueleto
1433	f	
1380	d	-CH <sub>3</sub> deformac. simétrica
1330	f	$\nu$ C-OH
1240	f	
1200	f	$\nu$ C-O (éster)
825	f	
790	f	{ $\delta$ C-H aromáticos fuera del plano
695	f	
525	f	$\nu$ C-Br

d:débil; m:media; f:fuerte;  $\nu$  :tensión;  $\delta$  :flexión



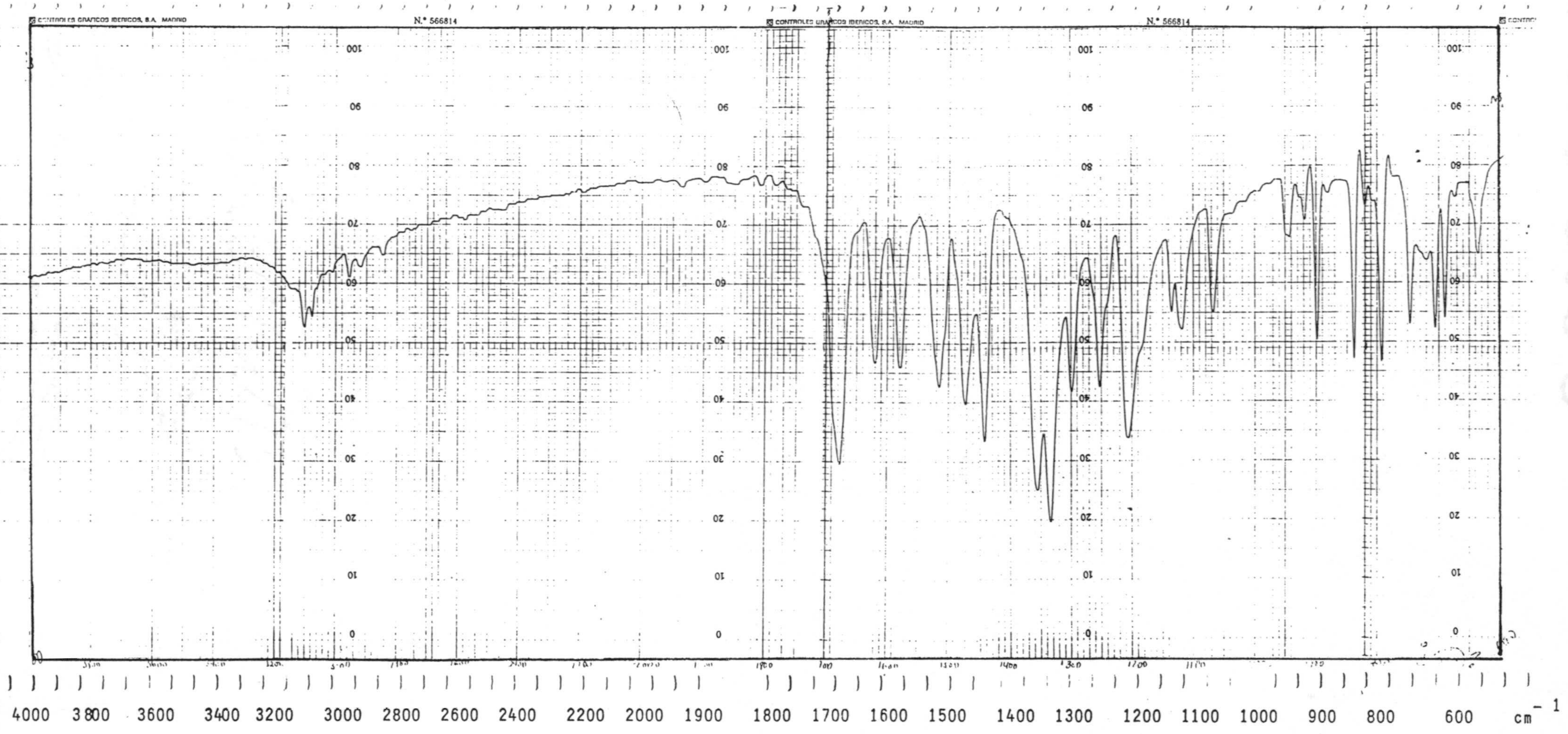


Figura 2.3.- Espectro infrarrojo del éster 5NO<sub>2</sub>salicilato de metilo (pastilla KBr).



TABLA 2-4.

Asignación de bandas en el espectro I.R. del éster 5 Nitro-salicilato de metilo.

Localización de la banda en $\text{cm}^{-1}$	Intensidad	Asignación
3150-3060	da	$\nu$ OH
1680	f	$\nu$ C=O
1620	m	$\nu$ C=C aromat.
1580	m	
1515	m	$\nu$ NO <sub>2</sub> asimétrica
1470	m	{ vibraciones del esqueleto
1440	f	
1355	f	$\nu$ NO <sub>2</sub> simétrica y $\nu$ C-OH
1334		
1250	m	$\nu$ C-OH
1210	f	$\nu$ C-O éster
900	m	{ $\delta$ C-H aromático fuera del plano
840	m	
790	m	

d:débil; m:media; f:fuerte; a:ancha;  $\nu$ :tensión;  $\delta$  :flexión



### 2.3.- SINTESIS E IDENTIFICACION DE LOS ACIDOS 3-BROMO-BENZOHIDROXAMICO, 3-NITROBENZOHIDROXAMICO, 5-BROMO-SALICILHIDROXAMICO Y 5-NITROSALICILHIDROXAMICO.

En la síntesis de los ácidos derivados del benzohidroxámico (el 3BrBHA y el 3NO<sub>2</sub>BHA) se ha sugerido el procedimiento descrito por Dutta y Ghosh (133) para diversos ácidos hidroxámicos derivados del benzohidroxámico (entre ellos el p-NO<sub>2</sub>BHA, m-NO<sub>2</sub>BHA, o-cloro- y p-cloro benzohidroxámico). Además, para el 3NO<sub>2</sub>BHA se ha seguido también el procedimiento de Hauser y Renfrow, conocido como síntesis de Blatt (134).

Los ácidos 5BrSHA y 5 NO<sub>2</sub>SHA se han obtenido según el procedimiento descrito por Jeanrenaud (135) y modificado por Bhaduri (92) para la síntesis del ácido salicilhidroxámico.

Este mismo método, más simple y rápido que los anteriores fue aplicado también, aunque sin éxito, a la síntesis de los ácidos 3BrBHA y 3NO<sub>2</sub> BHA, lo cual parece indicar que el procedimiento de Bhaduri no es aplicable a ácidos hidroxámicos derivados del benzohidroxámico.

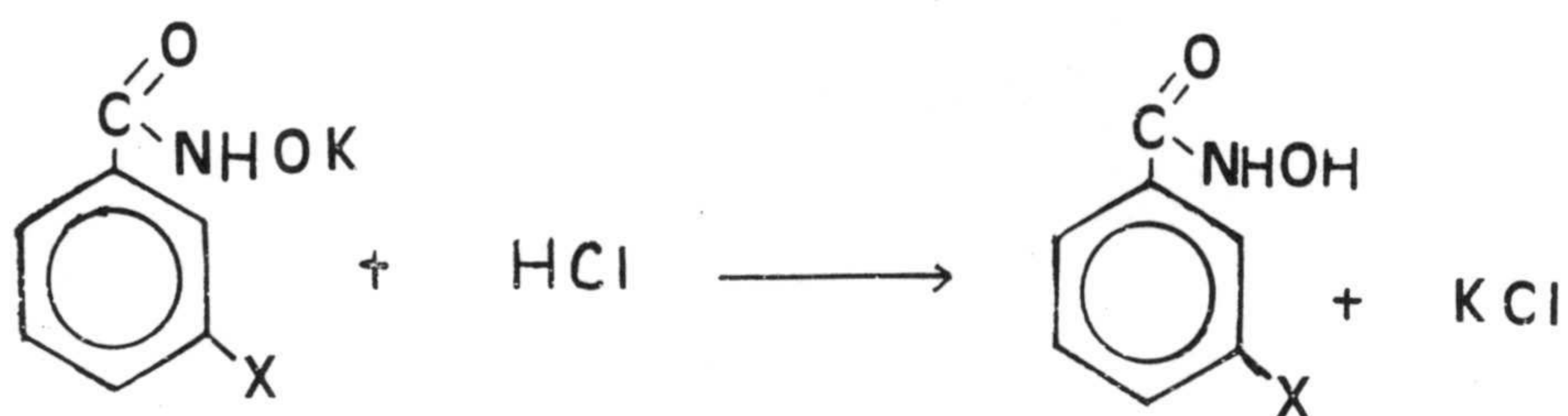
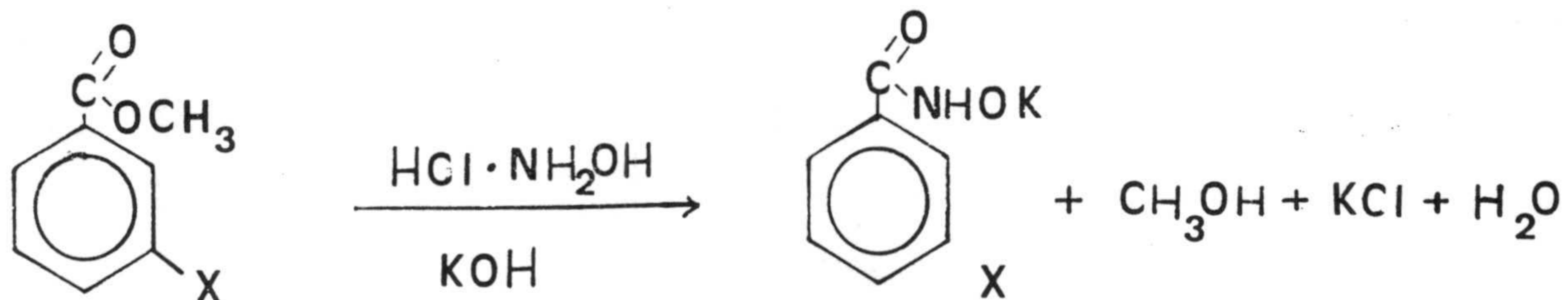
Los tres procedimientos citados se basan en la reacción entre la hidroxilamina y el éster metílico (o etílico) del ácido carboxílico correspondiente.

A continuación se describen detalladamente las síntesis de los cuatro ácidos hidroxámicos.

#### 2.3.1.- Síntesis del 3 Br BHA y 3 NO<sub>2</sub> BHA.

El método seguido para la síntesis de estos dos ácidos hidroxámicos (Dutta y Ghosh (133)) puede esquematizarse de la siguiente manera:





donde  $X = \text{Br} / \text{NO}_2$

a) Acido 3-Bromobenzohidroxámico.

Se disuelven, por separado, 4,5 g de KOH en 13 ml de metanol y 4,0 g de clorhidrato de hidroxilamina en 20 ml de metanol calentando en ambos casos a reflujo. Las disoluciones se dejan enfriar a temperatura ambiente y se vierte la primera sobre la segunda, operando en baño de hielo. Al cabo de 5 minutos se filtra el KCl precipitado, repitiendo la filtración si fuese necesario.

A la disolución filtrada se añaden 4,3 g del éster 3-Bromobenzoato de metilo previamente sintetizado como se describió en el apartado 2.1. La disolución de éste se favorece calentando con suavidad. Se deja estar la disolución (de color ligeramente amarillo) durante la noche, con lo que se obtienen cristales blanco-amarillentos corres-



pendientes a la sal potásica del ácido 3BrBHA. Se enfría sobre hielo y se precipita el ácido hidroxámico acidificando con HCl 2 N mientras se agita.

El sólido blanco obtenido se separa por filtración y se recristaliza varias veces en una mezcla etanol-agua. Los cristales blancos obtenidos funden a 180°C, y son solubles en metanol, etanol e insolubles en HAc 0,50 N. El rendimiento de la obtención es del 85%.

b) Acido 3-Nitrobenzohidroxámico.

8,0 g de clorhidrato de hidroxilamina se disuelven en 40 ml de metanol, calentando a reflujo. 9,0 g de hidróxido potásico se disuelven de modo análogo en 25 ml de metanol. Operando en idénticas condiciones que en el apartado a), se mezclan las disoluciones, se elimina el KCl por filtración y se añade a la disolución (con agitación) 8,0 g del éster 3-Nitrobenzoato de metilo. Se deja la disolución durante la noche, se concentra al día siguiente y se precipita el  $3NO_2$ BHA acidificando con HCl 2N y operando en baño de hielo; se recristaliza varias veces en ácido acético 0,5 N.

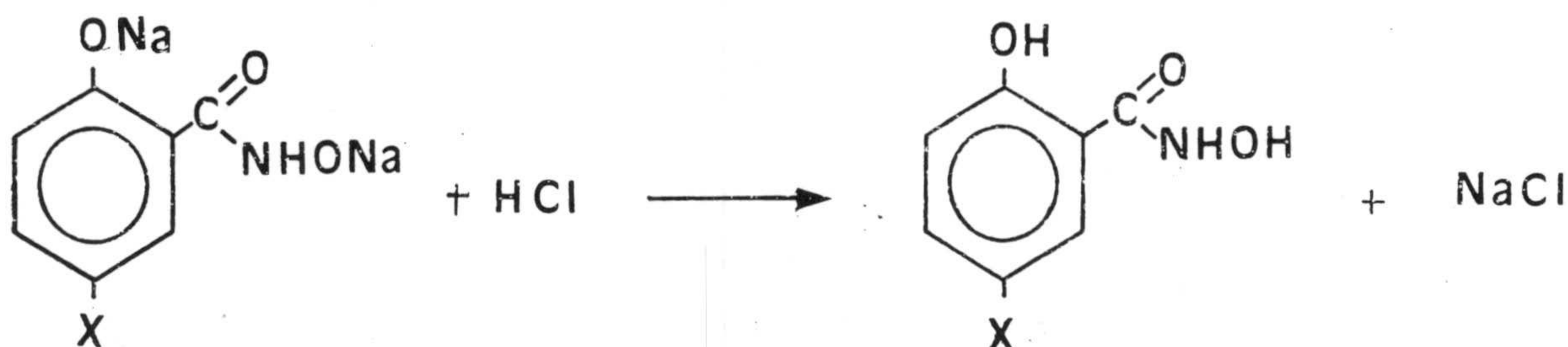
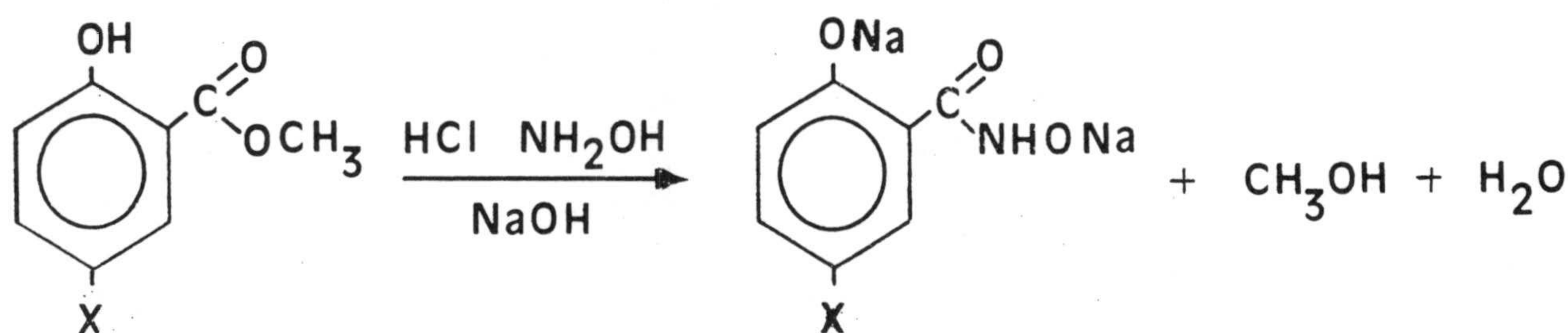
El producto obtenido funde a 146-148°C y el rendimiento de la reacción es del 70%.

Este ácido hidroxámico se ha sintetizado también siguiendo el procedimiento de Blatt (134), que es bastante similar al descrito pero que aísla previamente la sal potásica, a partir de la cual se obtiene el ácido hidroxámico por tratamiento con ácido acético. Este procedimiento, además de ser más largo, conduce a un rendimiento (33%) del orden de la mitad respecto del método descrito por Dutta y Ghosh (133).



### 2.3.2.- Síntesis del 5BrSHA y 5NO<sub>2</sub>SHA.

El procedimiento que se ha seguido para la obtención de estos dos ácidos hidroxámicos (Bhaduri (92)) podemos esquematizarlo como sigue:



donde X = Br / NO<sub>2</sub>

#### a) Acido 5-Bromosalicilhidroxámico.

3,5 g de clorhidrato de hidroxilamina se añaden a 50 ml de disolución de hidróxido sódico al 12%. Cuando la disolución se ha enfriado a temperatura ambiente, se agregan poco a poco y con agitación 7,3 g de 5-Bromosalicilato de metilo obtenido previamente (apartado 2.1). La mezcla, que posee color amarillo claro, se deja en reposo durante toda la noche. A partir de ella se precipita el ácido 5-Bromosalicilhidroxámico con HCl 2 N.



A. B.

El sólido blanco obtenido se recristaliza varias veces en etanol-agua, obteniéndose unos cristales blanco-rosados, en forma de agujas, cuyo punto de fusión es 230°C.

El producto es soluble en metanol, éter y cloroformo e insoluble (incluso en caliente) en agua, ácido acético y acetato de etilo.

El rendimiento de la obtención es del 67%.

b) Acido 5-Nitrosalicilhidroxámico.

1,42 g de clorhidrato de hidroxilamina se disuelven en 20 ml de disolución de NaOH al 12%. Se enfría a temperatura ambiente y se añaden poco a poco y con agitación 2,84 g del éster  $5NO_2$ salicilato de metilo. Tras dejar la mezcla (de color amarillo) en reposo durante toda la noche, se obtiene una disolución de color rojo oscuro de la cual se precipita el ácido hidroxámico con HCl 2 N. El producto obtenido, de color beige, se filtra y recristaliza varias veces en agua conteniendo un poco de ácido acético.

Los cristales obtenidos tienen forma de agujas largas, funden a 187°C y muestran color beige.

El rendimiento de la obtención es del 77%.

2.4.- CRITERIOS DE IDENTIFICACION Y PUREZA.

Se han seguido como criterios de identificación y pureza de los productos obtenidos: a) análisis elemental; b) cromatografía en capa fina; c) espectro infrarrojo y d) reaccionabilidad característica del grupo hidroxámico frente a diversos iones inorgánicos.



### 2.4.1.-Análisis elemental.

En la tabla 2-5 se muestran los datos experimentales correspondientes al análisis elemental de los cuatro ácidos hidroxámicos sintetizados, así como los calculados teóricamente, relativos a los elementos carbono, nitrógeno e hidrógeno. Se observa una buena concordancia entre las respectivas series de valores.

TABLA 2-5

Acidos hidroxámicos. Análisis elemental.

		% C	% N	% H
3 Br BHA	Experimental	39,23	6,45	2,27
	Teórico ( $C_7H_6O_2NBr$ )	39,81	6,48	2,78
3 NO <sub>2</sub> BHA	Experimental	46,89	15,10	3,04
	Teórico ( $C_7H_6N_2O_4$ )	46,15	15,38	3,29
5 Br SHA	Experimental	36,41	6,03	2,38
	Teórico ( $C_7H_6O_3NBr$ )	36,22	6,04	2,58
5 NO <sub>2</sub> SHA	Experimental	43,21	13,23	2,93
	Teórico ( $C_7H_6N_2O_5$ )	42,42	14,14	3,03



#### 2.4.2.- Cromatografía en capa fina.

Se preparan cromatoplasmas de gel de sílice de 1 mm de espesor sobre las que se depositan unas gotas de disolución metanólica (para 3NO<sub>2</sub>BHA y 5NO<sub>2</sub>SHA) o etanólica (para 3BrBHA y 5BrSHA) de los ácidos hidroxámicos obtenidos.

Se empleó como líquido de desarrollo una mezcla alcohol-agua al 50% (V:V). Como revelador se utiliza a) yodo (cámara cerrada saturada de vapor de I<sub>2</sub>) y b) disolución de Fe<sub>3</sub>Cl (pulverización). En ambos ensayos pudo observarse una sola mancha en la cromatoplasma para los cuatro ácidos hidroxámicos. Admitimos, pues, que en cada caso, el producto obtenido corresponde a una sola sustancia química.

#### 2.4.3.- Espectros infrarrojos.

Los espectros infrarrojos se registraron en pastillas de KBr en la región comprendida entre 4000 cm<sup>-1</sup> y 200 cm<sup>-1</sup> (figs. 2.4, 2.5, 2.6 y 2.7). En las tablas 2-6, 2-7, 2-8 y 2-9 se muestran, respectivamente, las bandas principales observadas y las asignaciones hechas por correlación de las frecuencias de grupo.



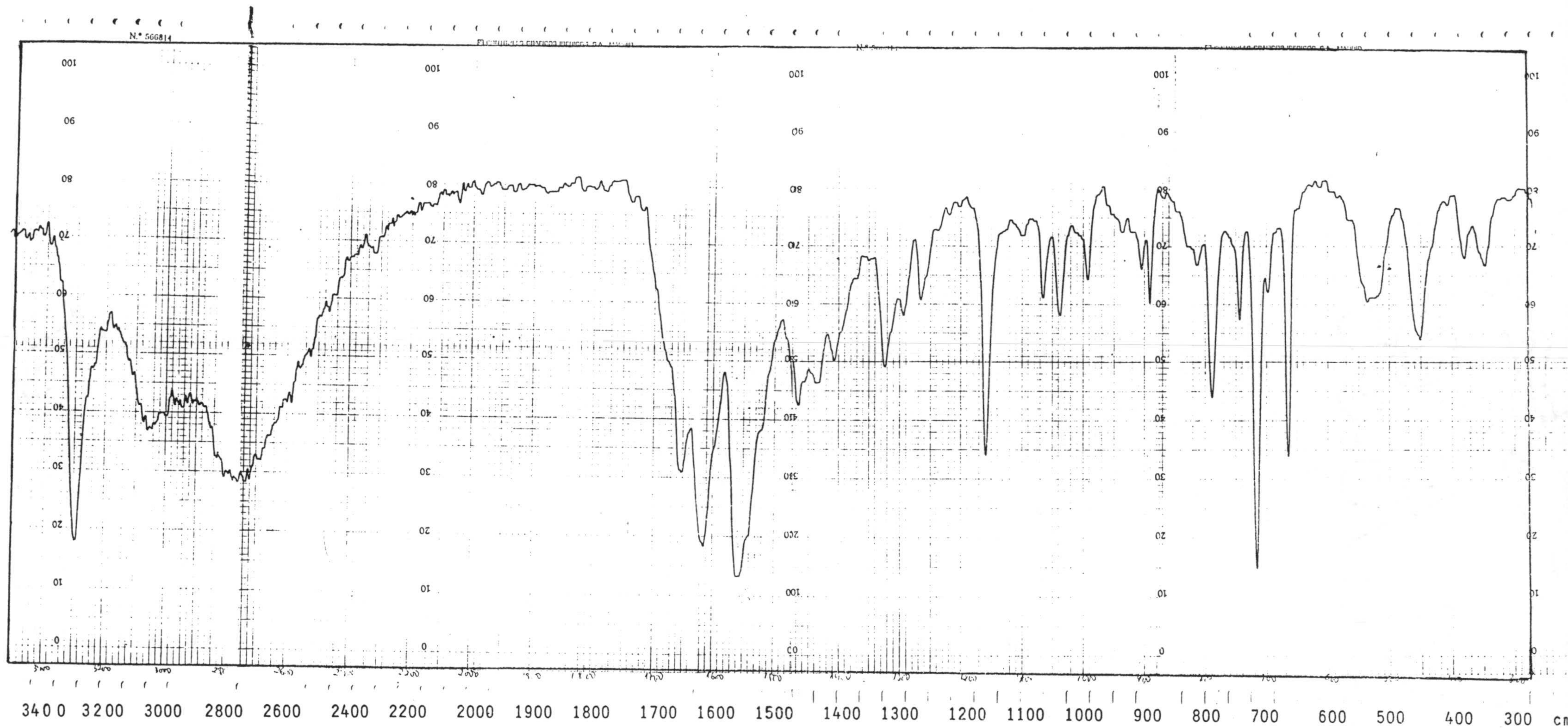


Figura 2.4.- Espectro infrarrojo del ácido 3BrBHA (pastilla KBr).



TABLA 2-6

Asignación de bandas en el espectro I.R. del ácido 3-Bromo-benzohidroxámico.

Localización de la banda en $\text{cm}^{-1}$	Intensidad	Asignación
3300	f	v NH
3080	m	v CH (anillo aromático)
2900-2600	ma	v OH
1655	m	
1620	f	v C=O Banda Amida I
1560	f	{ $\delta$ NH y Banda Amida II v CN
1160	m	flexión en plano C-H
795	m	$\delta$ CH fuera del plano del anillo
720	f	
670	f	
525	m	v C-Br

m:media; f:fuerte; v :tensión;  $\delta$ :flexión.



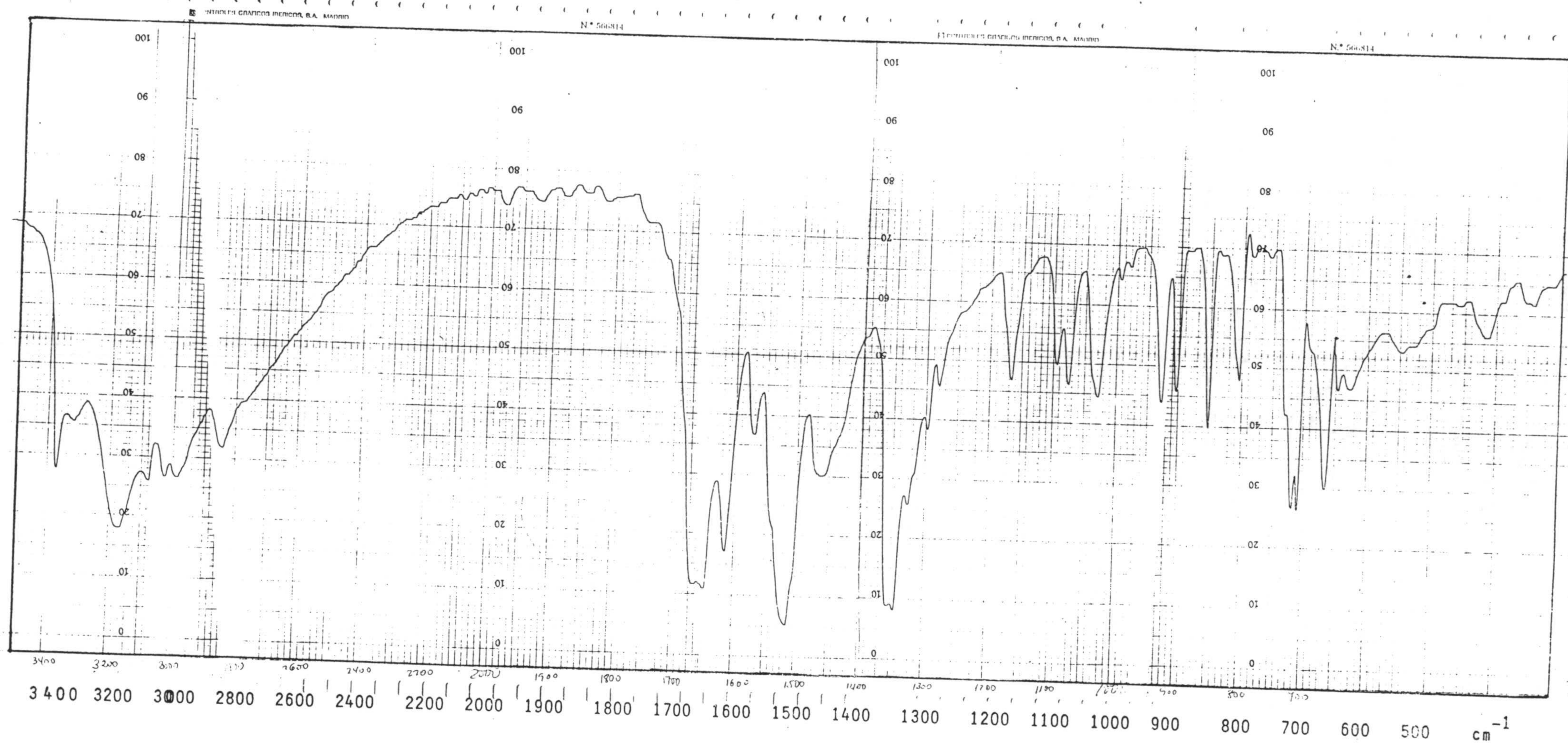


Figura 2.5.- Espectro infrarrojo del ácido 3NO<sub>2</sub>BHA (pastilla KBr).



TABLA 2-7

Asignación de las bandas en el espectro I.R. del ácido 3-Nitrobenzohidroxámico.

Localización de la banda en $\text{cm}^{-1}$	Intensidad	Asignación
3370	m	$\nu$ NH
3300-2600	ma	$\nu$ OH
1650	f	$\nu$ C=O Banda Amida I
1515	f	$\nu$ NO <sub>2</sub> asimétrica
1350	f	$\nu$ NO <sub>2</sub> simétrica
900	m	} $\delta$ CH fuera del plano del anillo
850	m	
800	m	
710	m	

m:media; f:fuerte;  $\nu$ :tensión;  $\delta$ :flexión.



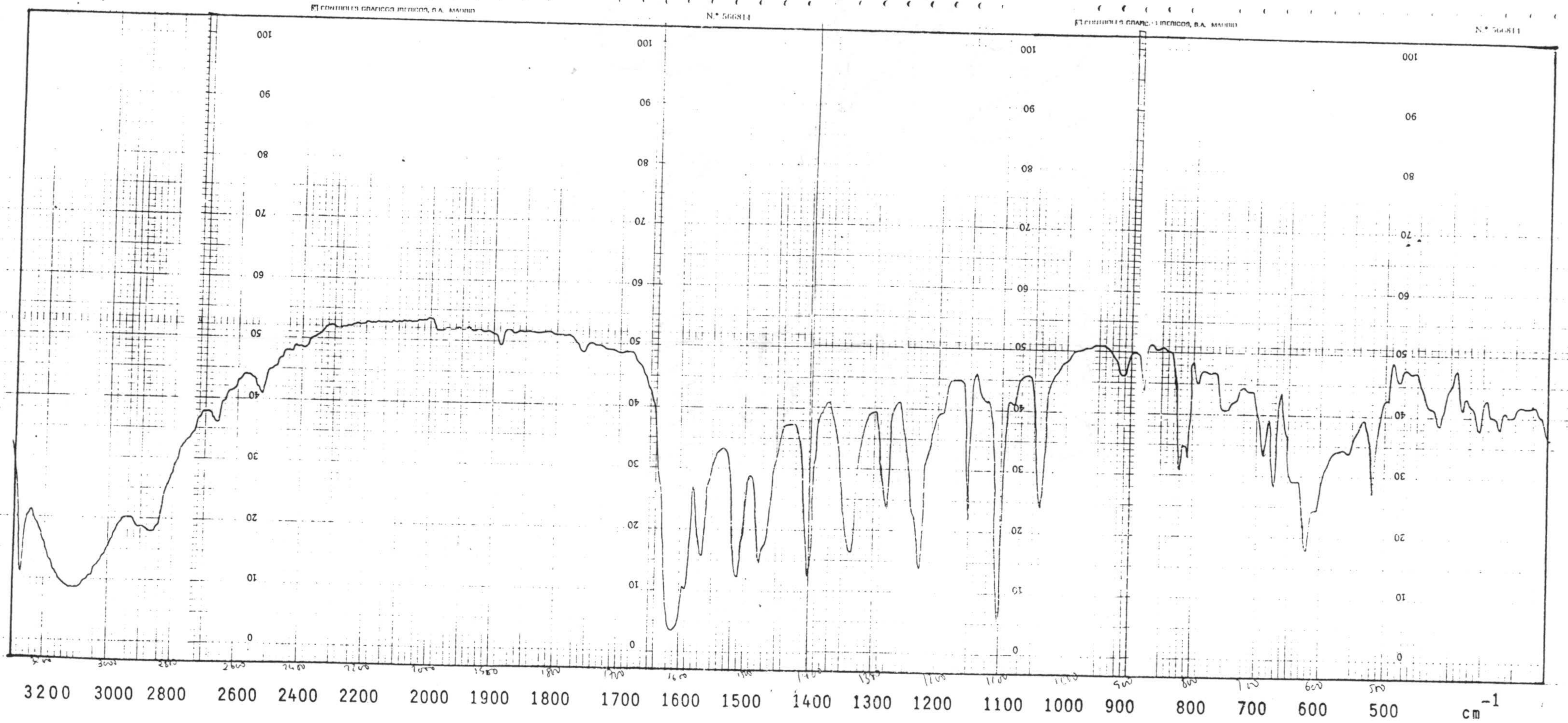


Figura 2.6.- Espectro infrarrojo del ácido 5BrSHA (pastilla KBr).



TABLA 2-8

Asignación de las bandas en el espectro I.R. del ácido 5-Bromosalicilhidroxámico.

Localización de la banda en $\text{cm}^{-1}$	Intensidad	Asignación
3290	f	v N-H
3250-2950	fa	v OH fenólico y
2950-2700	fa	v OH hidroxámico
1620	f	v C=O Banda Amida I
1595	f	v C=C en el plano del anillo
1570	f	
1510	f	{ $\delta$ NH y Banda Amida II v CH
1340	f	v C-OH
1280	f	v C-OH
1230	f	
815-825	f	$\delta$ CH fuera del plano del anillo
880	m	
520	f	v C-Br

m:media; f:fuerte; a:ancha; v :tensión;  $\delta$  :flexión.



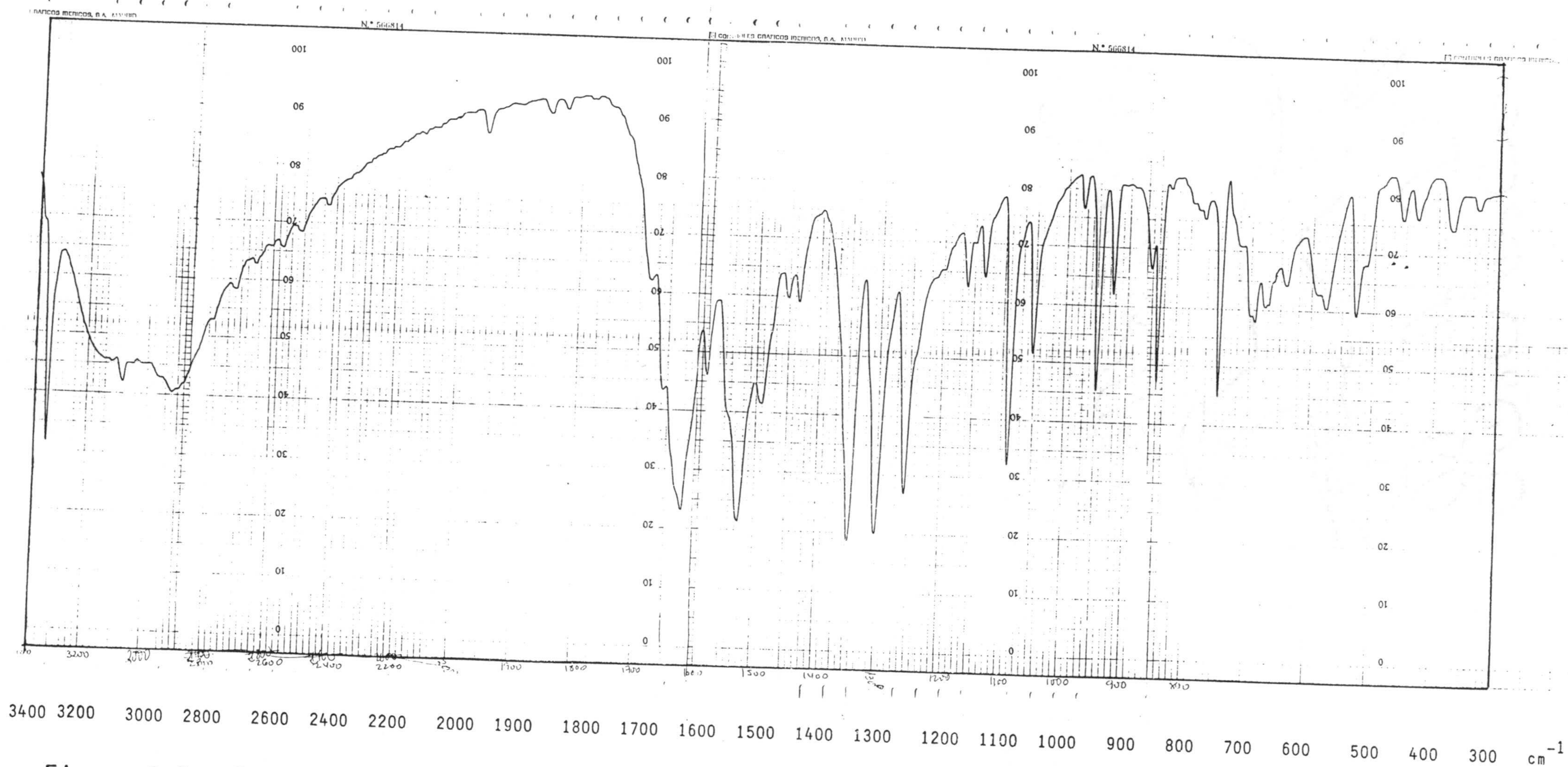


Figura 2.7.- Espectro infrarrojo del ácido 5NO<sub>2</sub>SHA (pastilla KBr).



TABLA 2-9

Asignación de las bandas en el espectro I.R. del ácido 5-Nitrosalicilhidroxámico.

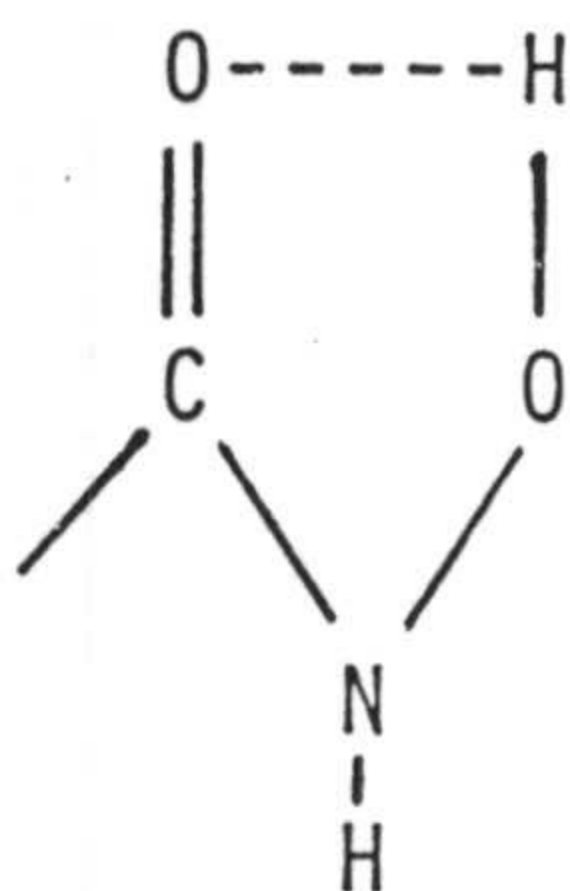
Localización de la banda en $\text{cm}^{-1}$	Intensidad	Asignación
3330	f	$\nu$ NH
3300-2700	ma	{ $\nu$ OH fenólico y $\nu$ OH hidroxámico
1620	f	$\nu$ C=O Banda Amida I
1525	f	$\nu$ NO <sub>2</sub> asimétrica
1350	f	$\nu$ NO <sub>2</sub> simétrica
1300	f }	$\nu$ C-OH
1255	f }	
950	m }	$\delta$ CH fuera del plano del anillo
850	m }	
750	m }	

m:media; f:fuerte;  $\nu$ :tensión;  $\delta$ :flexión.

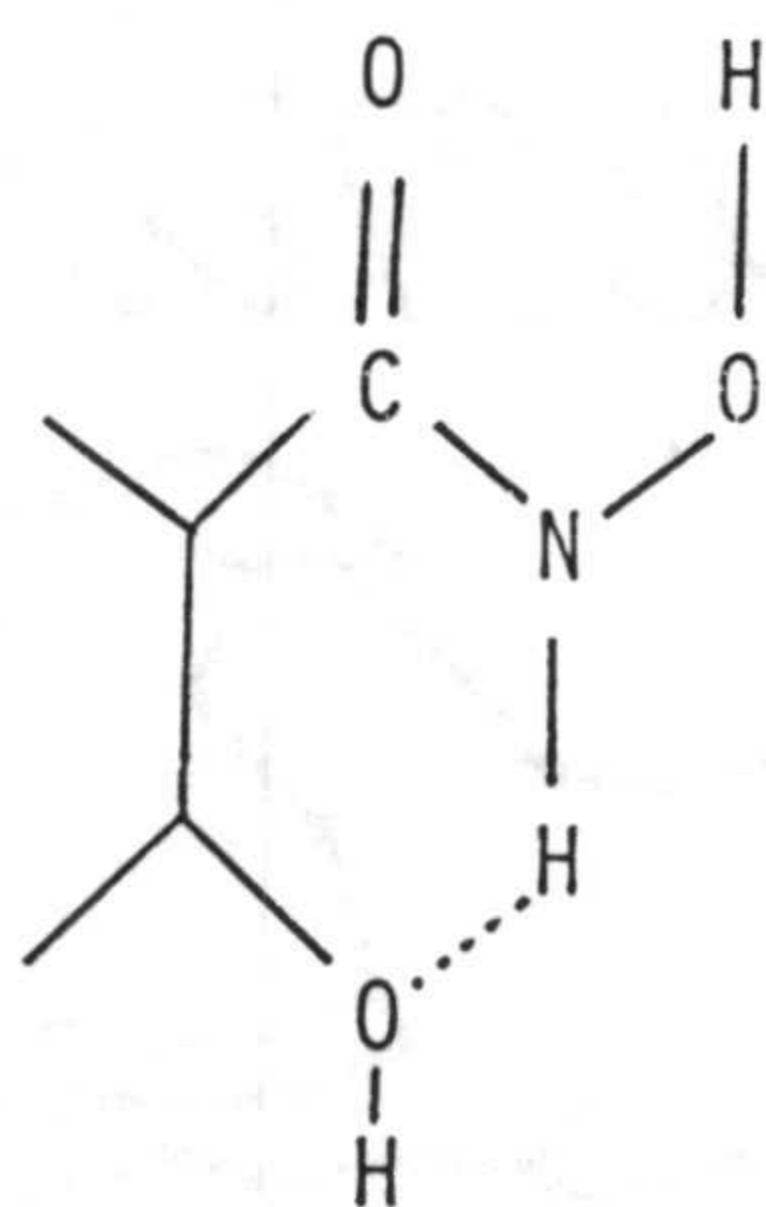


Podemos destacar:

- Las bandas correspondientes a la tensión de los enlaces C=O y el O-H del grupo hidroxámico aparece a frecuencias inferiores a lo normal, lo que indica (176, 177, 178) la existencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares entre ambos grupos



- La posición de la banda de tensión del enlace N-H en los ácidos 5NO<sub>2</sub>SHA y 5BrSHA parecen apuntar (177) la existencia de un enlace de hidrógeno con el oxígeno fenólico



- La posición de la banda de tensión del OH fenólico también es característica de este grupo cuando participa en la formación de enlaces de hidrógeno.



d) Reaccionabilidad frente a diversos cationes.

Los ácidos hidroxámicos originan con las disoluciones de Fe(III) y V(V) coloraciones (o precipitados) rojo intenso y violeta respectivamente que es la reacción más característica de dichos ácidos (33,34,92,136).

Los productos que se han sintetizado muestran esta reaccionabilidad característica, como se expone con detalle en el Capítulo IV de esta Memoria.



*Handwritten signature or mark at the top of the page.*

CAPITULO III

PROPIEDADES DE LOS ACIDOS 3-BROMOBENZOHIDROXAMICO,  
3-NITROBENZOHIDROXAMICO, 5-BROMOBENZOHIDROXAMICO y 5-  
NITROSALICILHIDROXAMICO.

*Handwritten signature or mark at the bottom of the page.*



### 3.- PROPIEDADES DE LOS ACIDOS 3NO<sub>2</sub>BHA, 3BrBHA, 5NO<sub>2</sub>SHA Y 5BrSHA.

Estudiamos en este Capítulo algunas propiedades fisico-químicas, interesantes desde el punto de vista analítico, de los ácidos hidroxámicos sintetizados. Tales propiedades son:

- a) Espectros de absorción de los ácidos y estabilidad de sus disoluciones.
- b) Influencia del pH sobre los espectros de absorción.
- c) Constantes de disociación de los ácidos en medio acuoso.
- d) Solubilidad en agua
- e) Estabilidad térmica de los ácidos

#### Disoluciones y Aparatos

- Disoluciones acuosas de los ácidos 3NO<sub>2</sub>BHA, 3BrBHA, 5NO<sub>2</sub>SHA y 5BrSHA de concentración 10<sup>-3</sup> M preparados por pesada directa y disolución en agua destilada con adición de la cantidad justamente estequiométrica de NaOH.
- Otras disoluciones se prepararon por dilución adecuada a partir de la anterior.
- Disolución amortiguadora HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> de pH = 10,2, C<sub>t</sub> = 0,025 M.
- Disolución amortiguadora KCl/NaOH de pH= 12,2; C<sub>t</sub> = 0.1 M.
- Aparato Gallenkamp provisto de termostato y bandeja móvil.
- Espectrofotómetro U.V. Bausch & Lomb. mod. Spectronic 2000



### 3.1.- ESPECTROS DE ABSORCION DE LOS ACIDOS Y ESTABILIDAD DE LAS DISOLUCIONES.

En las figs. 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4 se encuentran registrados los espectros de absorción correspondientes a disoluciones acuosas de los ácidos  $3\text{NO}_2\text{BHA}$ ,  $3\text{BrBHA}$ ,  $5\text{NO}_2\text{SHA}$  y  $5\text{BrSHA}$  de concentración  $1,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$  en cada uno de ellos registrados frente a agua destilada.

Los ácidos  $3\text{NO}_2\text{BHA}$  y  $3\text{BrBHA}$  presentan máximos de absorción a 265 nm y 273 nm y les corresponde una absortividad molar de 11630 y 4650  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$  respectivamente.

Los ácidos  $5\text{NO}_2\text{SHA}$  y  $5\text{BrSHA}$  presentan dos máximos de absorción cada uno, a 391 nm y 318 nm el primero y a 330 nm y 245 nm el segundo, siendo las absortividades molares 13890, 8000, 5125 y 10625  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$  respectivamente.

A continuación se procede a establecer la estabilidad de sus disoluciones acuosas y para ello se mide la absorbancia de las disoluciones a la longitud de onda máxima de cada uno y a diferentes tiempos (Tabla I). Se opera en medio ligeramente alcalino ( $\text{pH} = 8$ ). (En medio ácido las soluciones de ácidos hidroxámicos suelen ser más estables).

Para el ácido  $5\text{NO}_2\text{SHA}$  la estabilidad se estudia a distintos valores de  $\text{pH}$  y los resultados se reúnen en la Tabla II.

Podemos concluir:

- Las disoluciones acuosas de  $3\text{BrBHA}$  y  $5\text{BrSHA}$  son estables durante los 35 días en que se ha medido la absorbancia, aún cuando el medio es básico. Rodríguez-Alba (128) encuentra para el ácido mandelohidroxámico que las



disoluciones varían notablemente su absorbancia antes de los veinte días, en medio básico. El ácido 5,5' metilendisalicilhidroxámico es estable durante diez días (100) y el ácido dipicolindihidroxámico durante veintiun días (86).

- Las disoluciones acuosas del ácido  $3NO_2BHA$  son más inestables, apreciándose un cambio un cambio en los valores de absorbancia a los once días.
- Las disoluciones de  $5NO_2SHA$  permanecen estables aún en medio básico al cabo del tiempo ensayado.

TABLA I

Estabilidad de las disoluciones de ácidos hidroxámicos  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M. Absorbancia en función del tiempo.

Acido	$\lambda$ (nm)	A			
		5 min.	1 día	11 días	35 días
$3NO_2BHA$	265	1,163	1,178	1,041	0,897
3BrBHA	276	0,468	0,475	0,462	0,444
5BrSHA	330	0,512	0,532	0,550	0,539



TABLA II

Estabilidad de las disoluciones acuosas del  $5\text{NO}_2\text{SHA}$   
 $1,0 \cdot 10^{-4}$  M.

pH	$\lambda$ (nm)	A		
		5 min.	1 día	19 días
4	307	0,944	0,948	0,959
7	396	1,331	1,330	1,281
10	399	1,405	1,418	1,430
	314	0,812	0,818	0,823



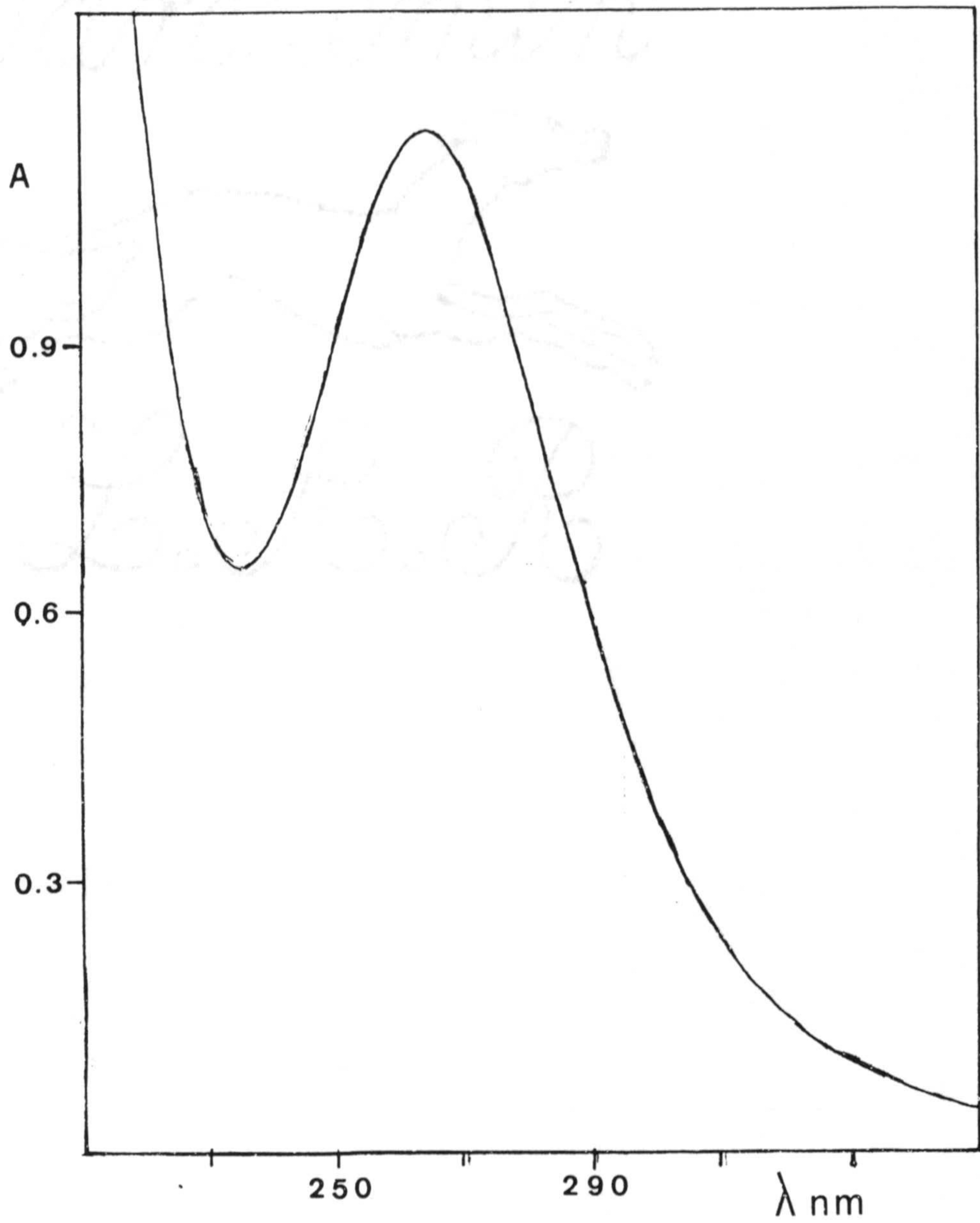


Figura 3.1.- Espectro de absorción de la sal potásica del ácido  $3\text{NO}_2\text{BHA}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$ .



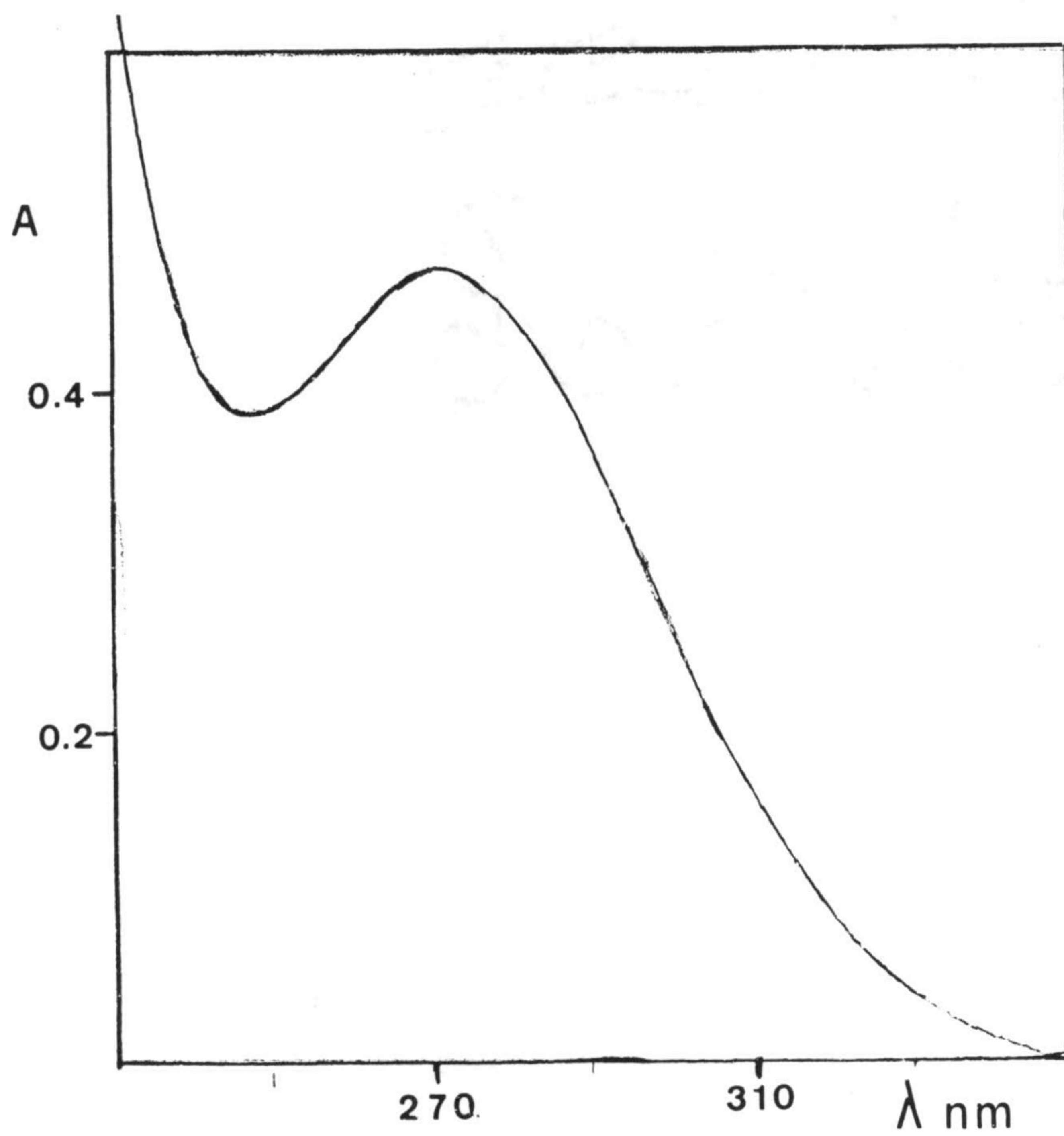


Figura 3.2.- Espectro de absorción de la sal potásica del ácido 3BrBHA,  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .



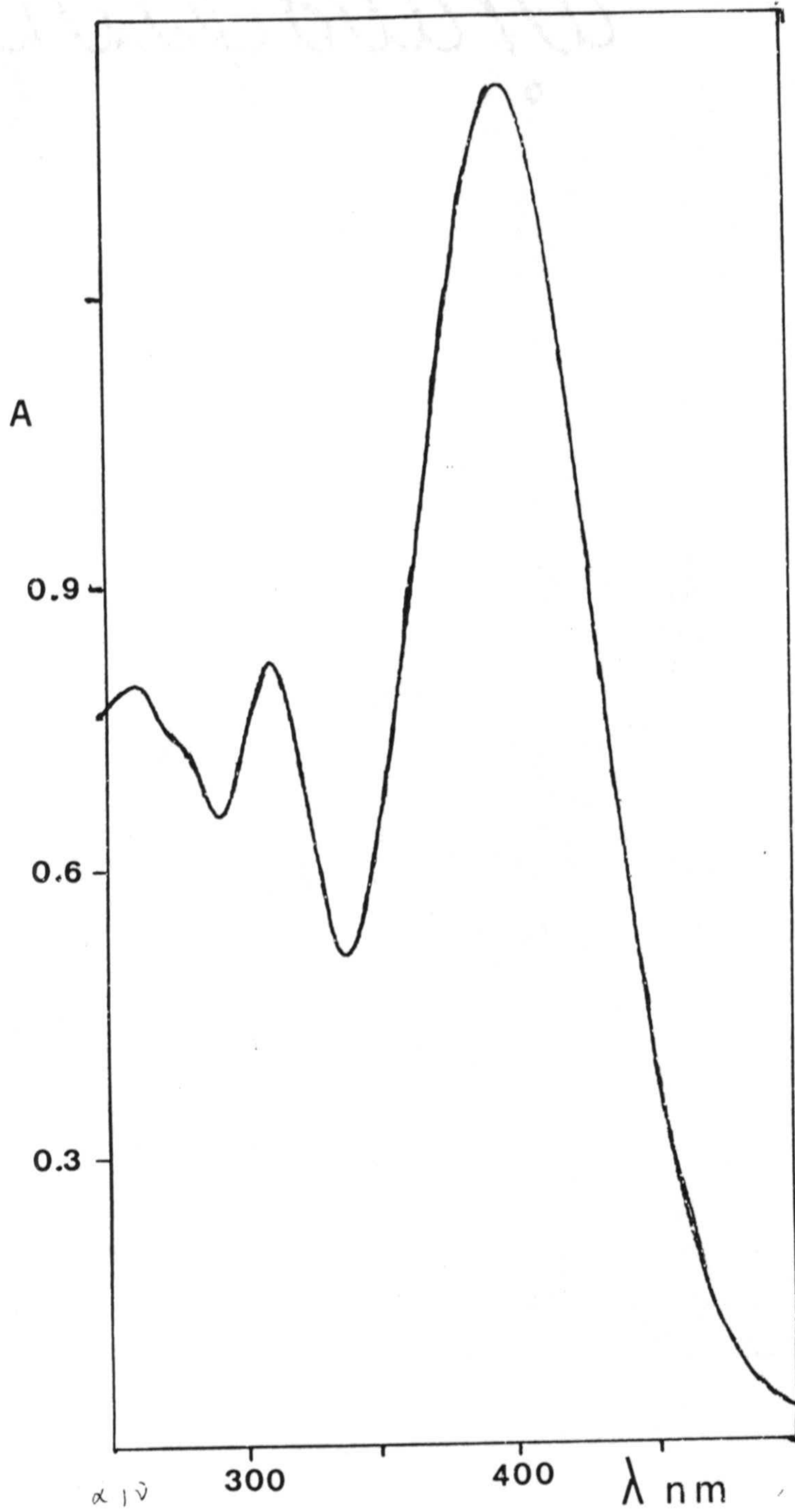


Figura 3.3.- Espectro de absorción de la sal potásica del ácido 5NO<sub>2</sub>BHA, 1,0.10<sup>-4</sup>M.



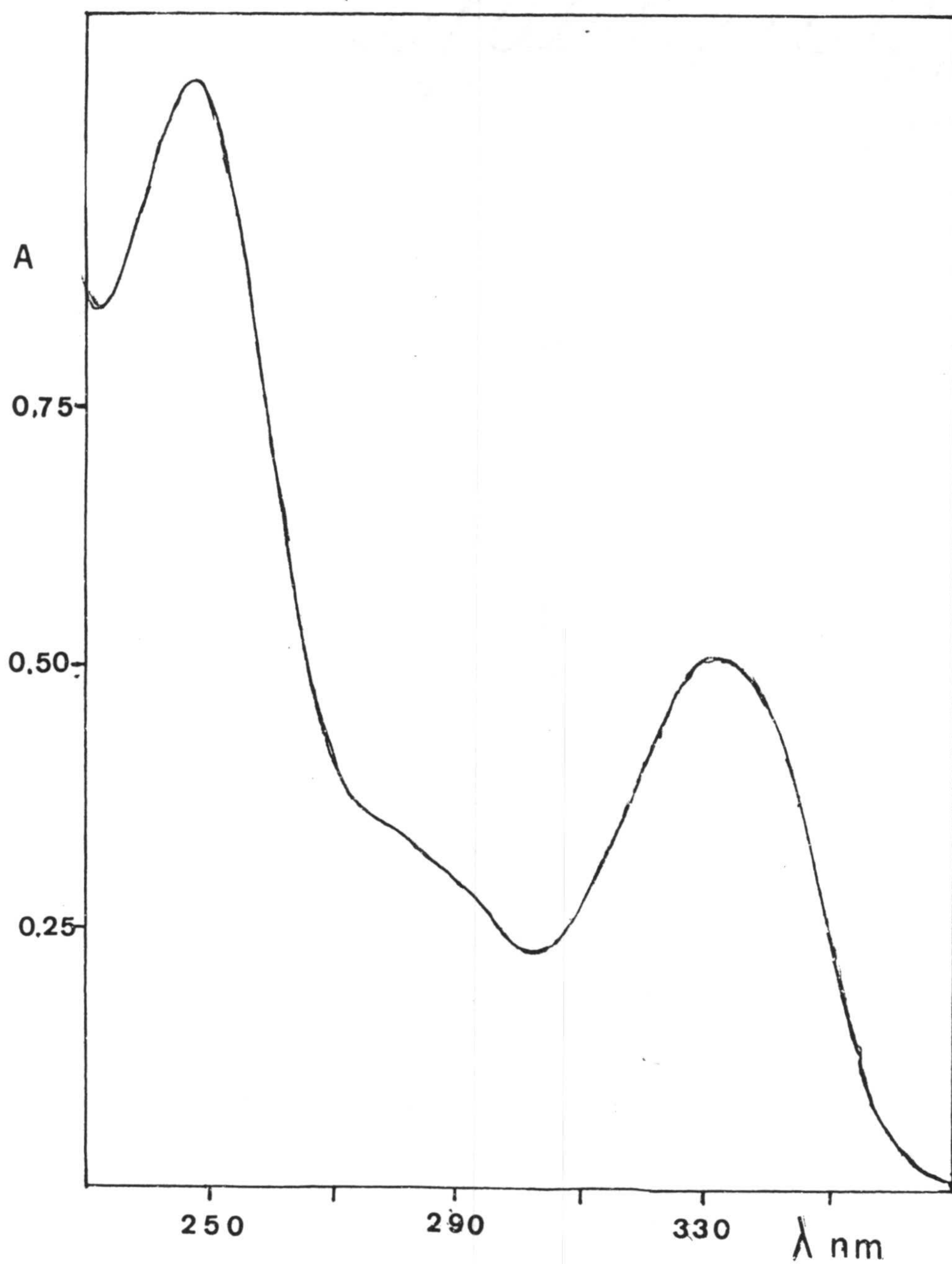


Figura 3.4.- Espectro de absorción de la sal potásica del ácido 5BrSHA,  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .



### 3.2. ESPECTROS DE ABSORCION A DIFERENTES VALORES DE pH.

A continuación se procede al estudio de los espectros de absorción obtenidos a diversos valores de pH para cada uno de los ácidos hidroxámicos que hemos sintetizado.

#### 3.2.1.- Acido 3 Nitrobenzohidroxámico.

Se establecen los espectros de absorción operando sobre disoluciones acuosas de  $3\text{NO}_2\text{BHA}$  de concentración  $1,05 \cdot 10^{-4}\text{M}$  y variando el pH por adición de NaOH y HCl.

A continuación se registran los espectros frente a un blanco de agua destilada entre 350 nm y 200 nm (fig. 3.5), observándose un máximo de absorción a 265 nm que va disminuyendo su intensidad conforme lo hace el pH, de tal forma que alrededor de pH neutro ya solo aparece un hombro a una longitud de onda algo menor.

Existe por tanto un ligero efecto hipsocrómico al disminuir el pH.

La absorbancia mas alta se presenta en medios básicos (Tabla A-3-1)

#### 3.2.2.- Acido 3BrBHA

En la figura 3.6 se muestran los espectros de absorción a diferentes valores de pH correspondientes a disoluciones acuosas  $1,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$  en 3BrBHA.

Dichos espectros se han registrado frente a un blanco de agua destilada en el intervalo comprendido entre 360 nm y 240 nm y muestran un máximo de absorción a 273 nm que va



disminuyendo en intensidad al hacerlo el pH, de forma que alrededor de pH = 8 sólo se aprecia un hombro de absorción.

La absorbancia máxima se produce entre pH = 11-12.

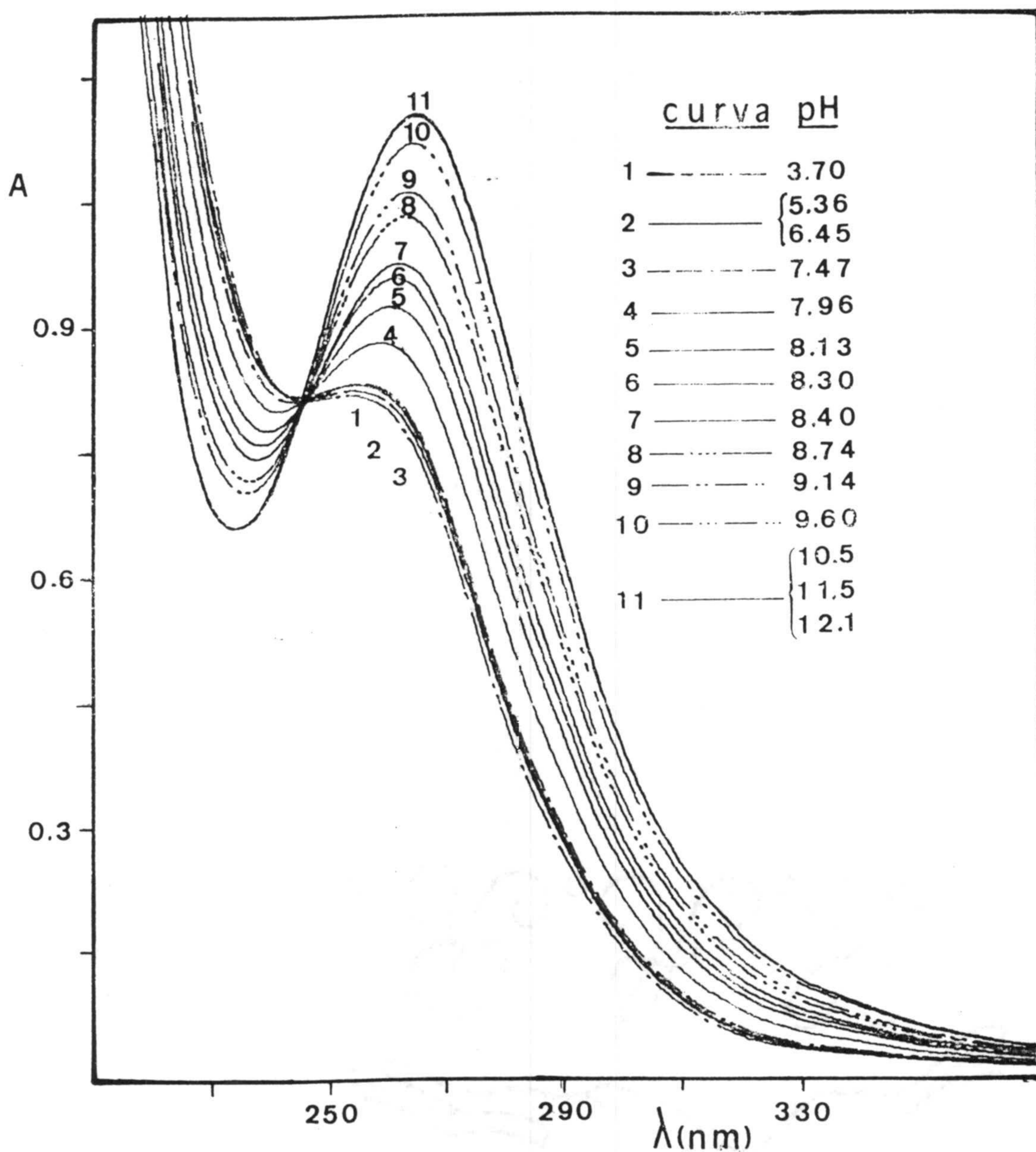


Figura 3.5.- Espectros de absorción en función del pH del ácido  $3NO_2BHA$ .



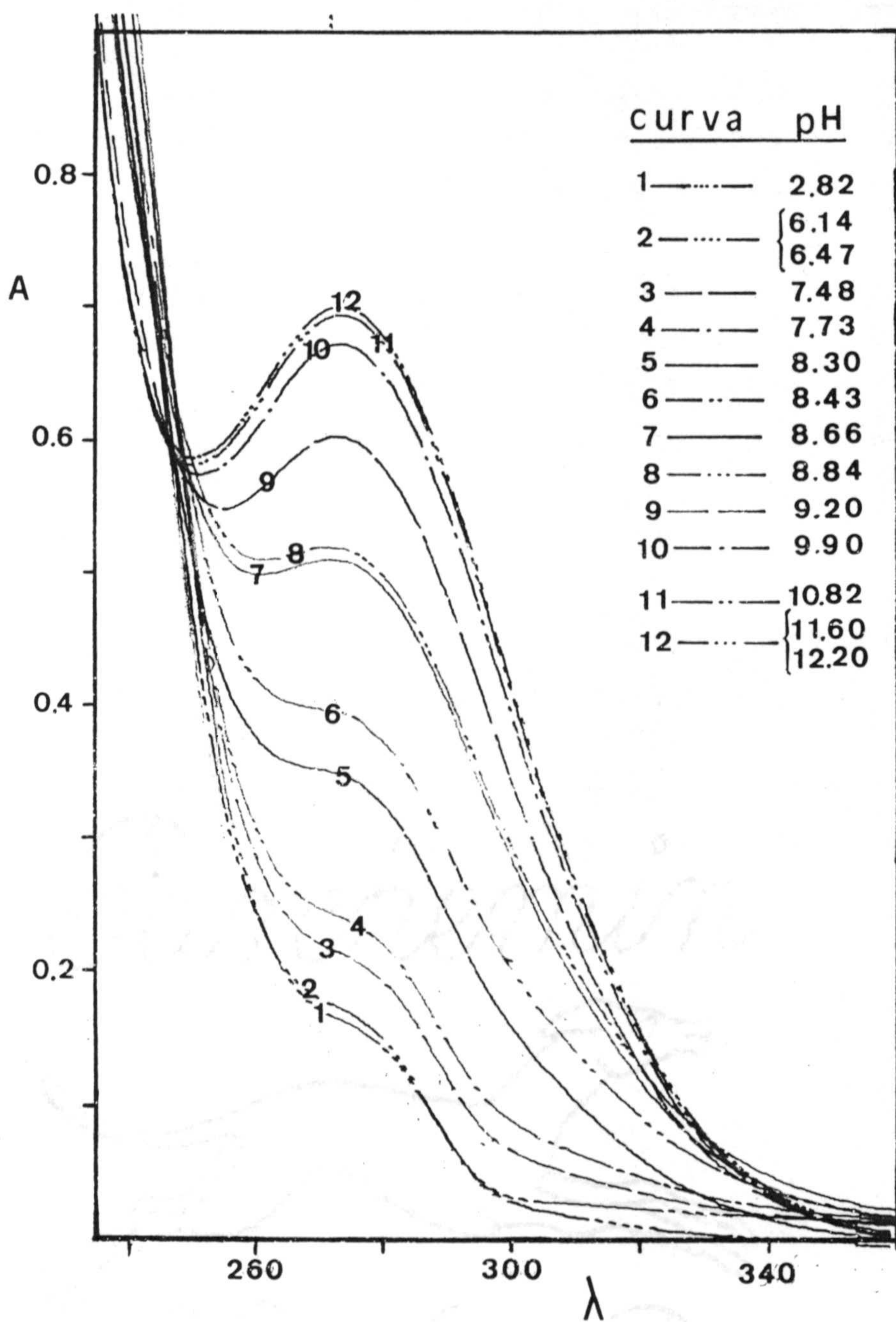


Figura 3.6.- Espectros de absorción en función del pH del ácido 3BrBHA.



### 3.2.3.- Acido 5NO<sub>2</sub>SHA

Se preparan disoluciones acuosas del ácido 5NO<sub>2</sub>SHA 10<sup>-4</sup>M y se registran los espectros de absorción a diferentes valores de pH entre 550 y 250 nm (figura 3.7).

En este caso aparecen dos máximos de absorción, a 398 nm y 305 nm, siendo el primero el que presenta mayor absorbancia en medio básico. Por el contrario el segundo máximo presenta una absorbancia mayor en medio ácido.

### 3.2.4.- Acido 5BrSHA.

En la figura 3.8 podemos observar los espectros obtenidos a partir de disoluciones acuosas 1,5.10<sup>-4</sup>M del ácido 5BrSHA a diferentes valores de pH.

En este caso tenemos un máximo de absorción a 330 nm cuya absorbancia mas alta se da en medios fuertemente básicos. También aparece otro máximo de menor absorbancia próximo a 300-320 nm, pero sólo tiene existencia a valores de pH por debajo de 7 (Tabla A-3-4).



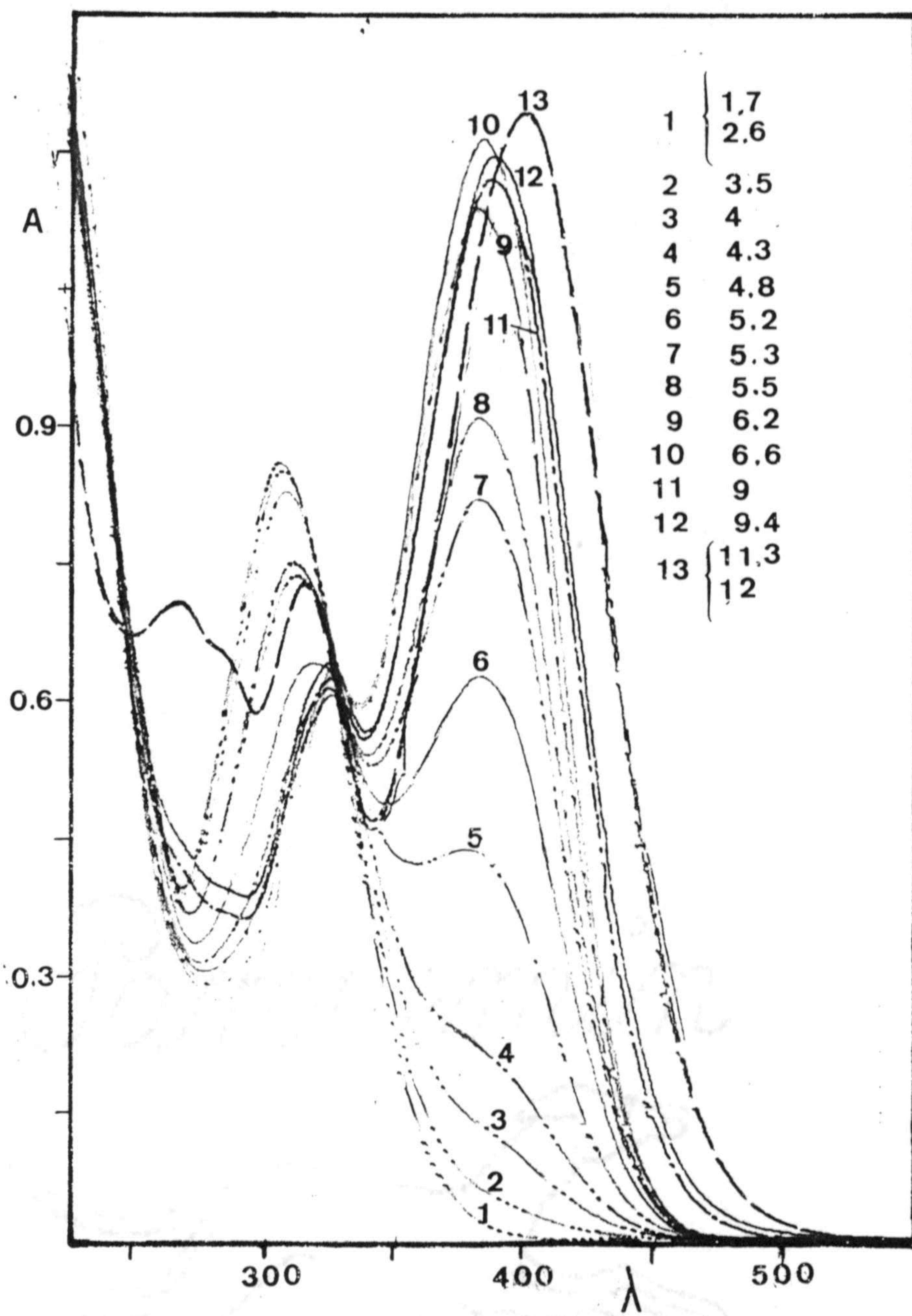


Figura 3.7.- Espectros de absorción del ácido  $5\text{NO}_2\text{SHA}$  en función del pH.



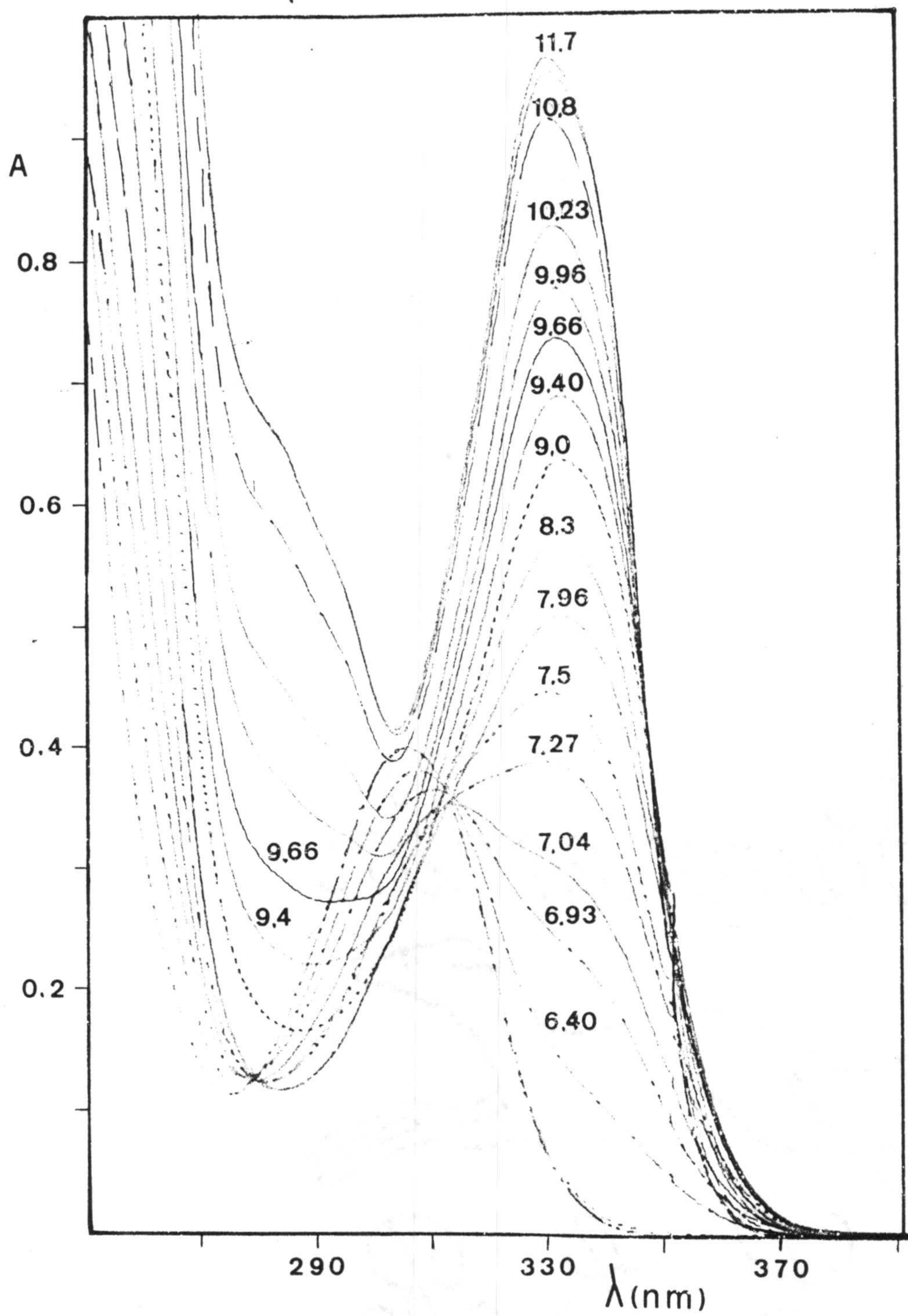


Figura 3.8.- Espectros de absorción en función del pH del ácido 5BrSHA.



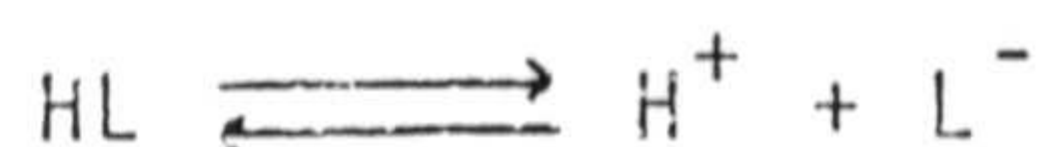
### 3.3.- DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE DISOCIACION DE LOS ACIDOS 3NO<sub>2</sub>BHA, 3BrBHA, 5NO<sub>2</sub>SHA Y 5BrSHA EN DISOLUCION ACUOSA.

Las constantes de disociación de los ácidos se determinan por los métodos espectrofotométricos de Pease y Williams (137) y de Thamer (138), cuyos fundamentos teóricos se exponen a continuación.

#### Método de Pease y Williams.

#### Fundamento teórico.

El proceso de disociación ácida para un ligando monoprótico es:



y la constante de disociación:

$$K = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} \quad (1)$$

Llamamos  $C_T$  a la concentración analítica de reactivo.

$$C_T = [HL] + [L^-] \quad (2)$$

la absorbancia  $A_m$ , medida experimentalmente será:

$$A_m = A_{HL} + A_{L^-} = \epsilon_{HL} b [HL] + \epsilon_{L^-} b [L^-] \quad (3)$$

donde

$\epsilon$  = absortividad molar

$b$  = espesor de la cubeta



Si el equilibrio está desplazado a la derecha:

$$C_T = [\text{HL}] + [\text{L}^-] \approx [\text{L}^-]$$
$$A_L = \epsilon_L b C_T \quad (4)$$

Si consideramos el equilibrio desplazado a la izquierda.

$$C_T = [\text{HL}] + [\text{L}^-] \approx [\text{HL}]$$
$$A_{\text{HL}} = \epsilon_{\text{HL}} b C_T \quad (5)$$

Sustituimos (4) y (5) en (3)

$$A_m = \frac{A_{\text{HL}}}{b C_T} b [\text{HL}] + \frac{A_L}{b C_T} b [\text{L}^-] \quad (6)$$

Cuando  $[\text{HL}] = [\text{L}^-]$  ambas serán iguales a  $1/2 C_T$ , y tendremos:

$$K_{\text{HL}} = \frac{[\text{L}^-][\text{H}^+]}{[\text{HL}]} = [\text{H}^+]$$
$$\text{pK} = \text{pH} \quad (7)$$

en estas condiciones la ecuación (6) queda:

$$A_m = \frac{A_{\text{HL}} \cdot 1/2 C_T}{C_T} + \frac{A_L \cdot 1/2 C_T}{C_T} = \frac{A_{\text{HL}} + A_L}{2} \quad (8)$$

Por lo que podemos determinar el valor del pK del



ácido monoprótico a partir del pH correspondiente al punto medio de las absorbancias de la forma disociada y sin disociar del ligando.

Cuando se trata de ácidos dipróticos, para que se pueda aplicar este método con éxito es preciso que haya una diferencia entre los valores de pK de, por lo menos, cuatro unidades.

A partir de los espectros de absorción en función del pH, se representa la absorbancia a una longitud de onda dada.

A continuación pasamos a determinar las constantes de disociación para cada uno de los ácidos.

- Acido 3NO<sub>2</sub>BHA.

En la figura 3.9 se representan los valores de absorbancia en función del pH a 265 nm (Tabla A-3-1) y mediante el cálculo y representación de la primera derivada, obtenemos un valor de pK igual a 8,40, valor idéntico al descrito en bibliografía (133).

- Acido 3-BrBHA.

Hemos representado la absorbancia en función del pH a tres longitudes de onda: 260, 280 y 273 nm (fig. 3-10 y fig. 3-11). Los valores obtenidos para el pK son 8,45, 8,40 y 8,50 respectivamente (media =  $8.45 \pm 0,01$ ), muy próximos al valor 8,62, encontrado por otros autores (139).

Los datos se recogen en la tabla A-3-2



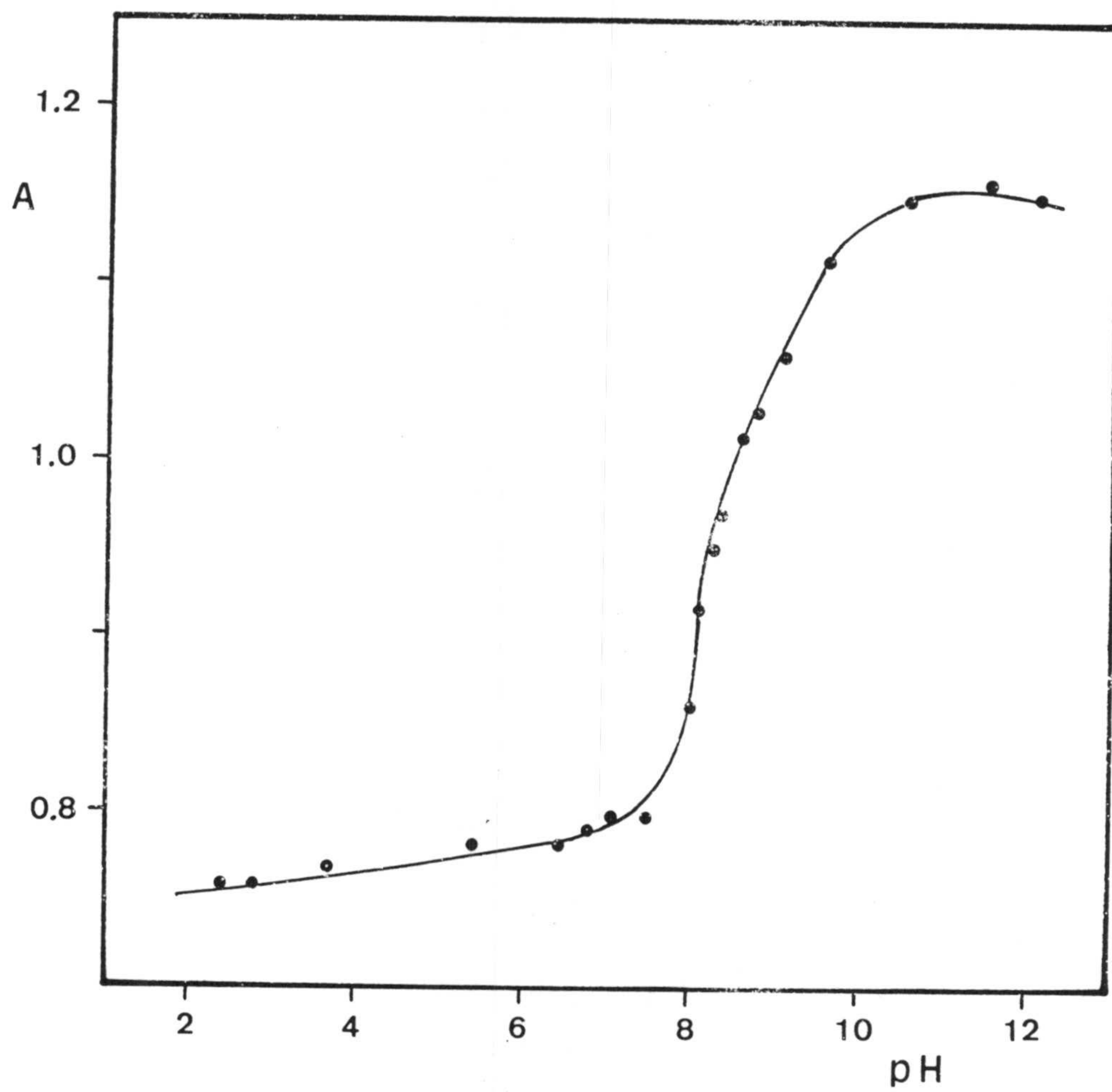
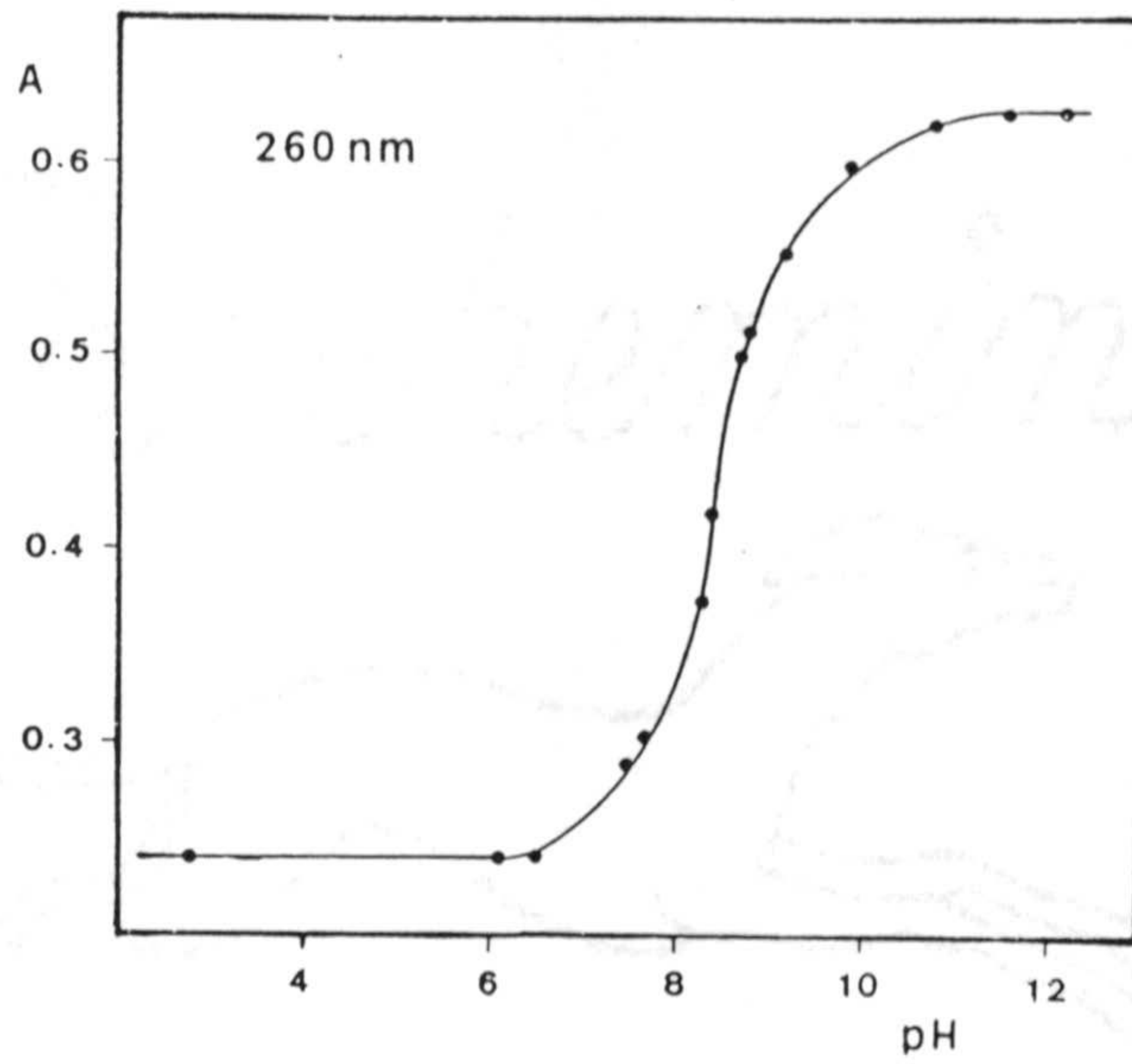
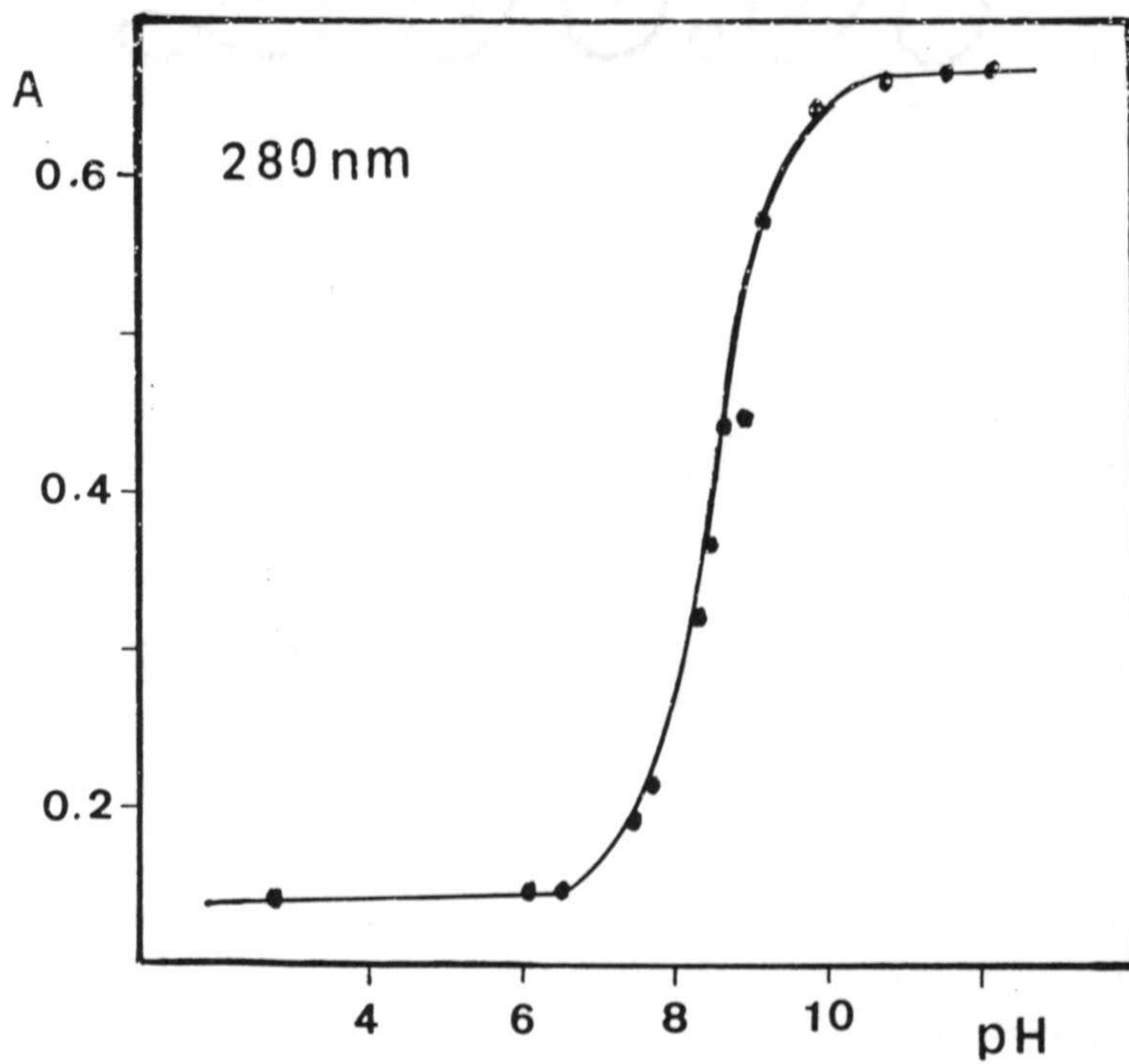


Figura 3.9.- Método de Pease-Williams.- Acido  $3\text{NO}_2\text{BHA}$ .  $\lambda = 265 \text{ nm}$ .





A



B

Figura 3.10.- Método de Pease - Williams. Acido 3BrBHA; (A)  $\lambda = 260 \text{ nm}$ ; (B)  $\lambda = 280 \text{ nm}$ .



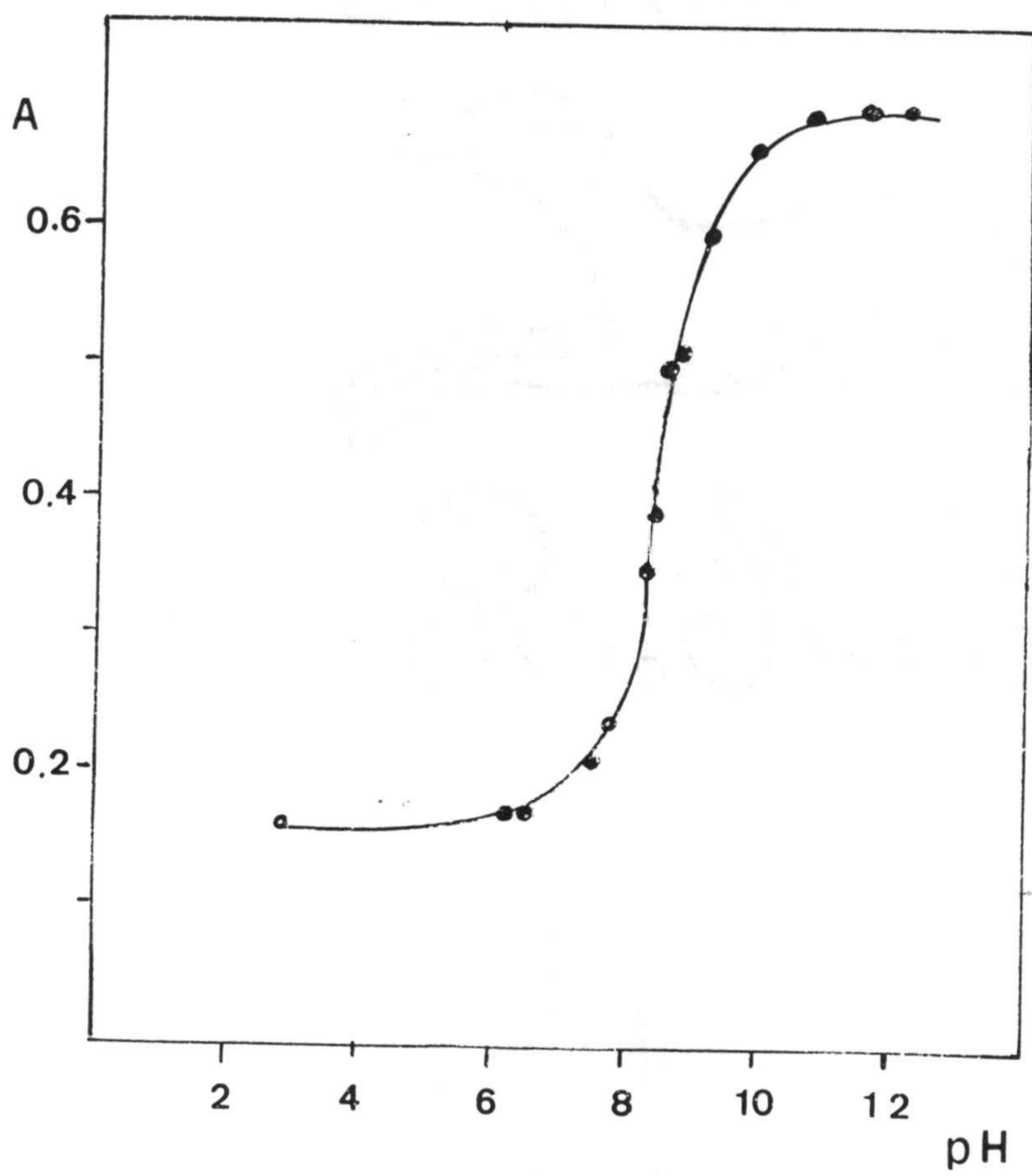


Figura 3.11.- Método de Pease - Williams. Acido 3BrBHA;  $\lambda = 273$  nm.



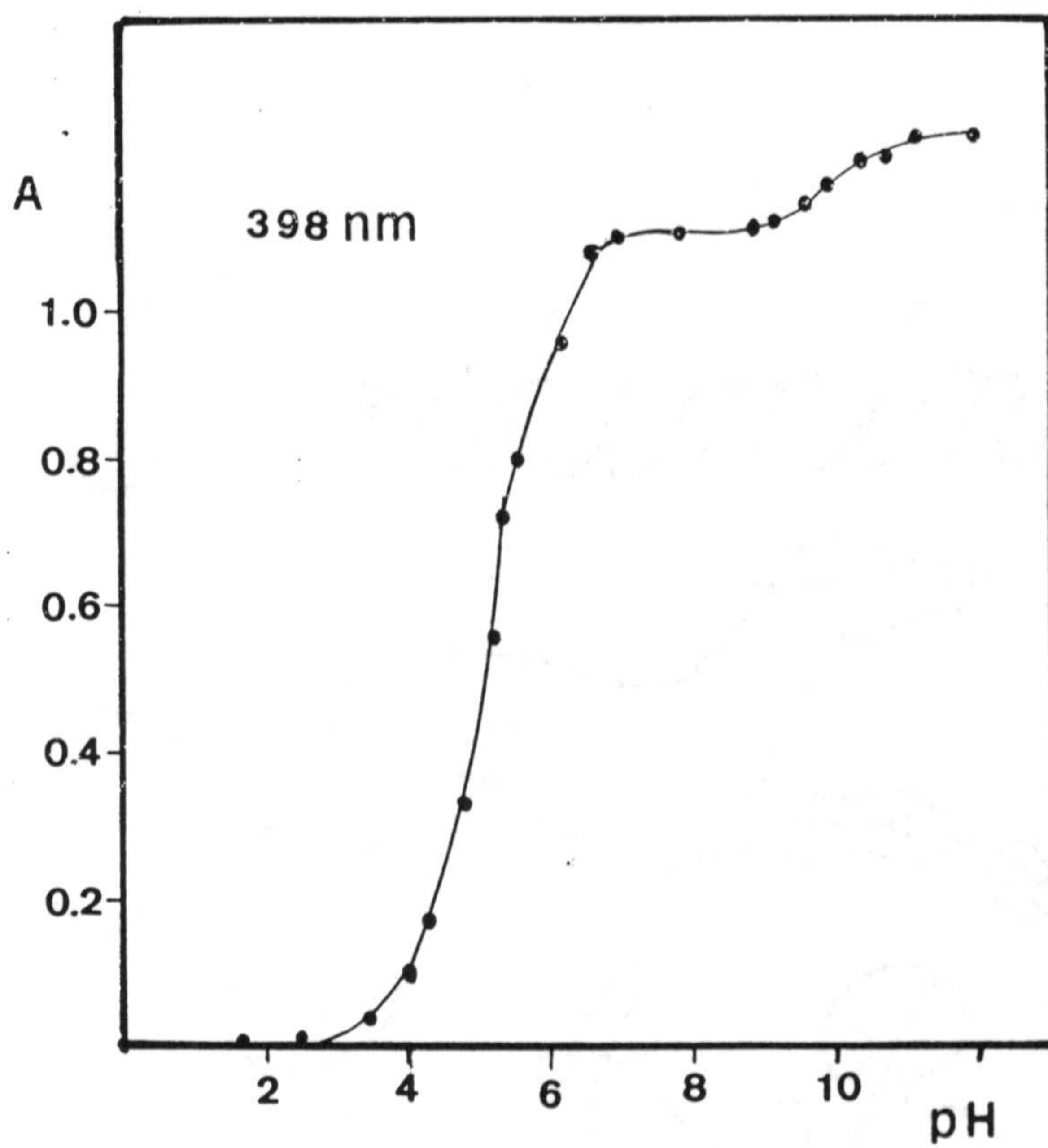
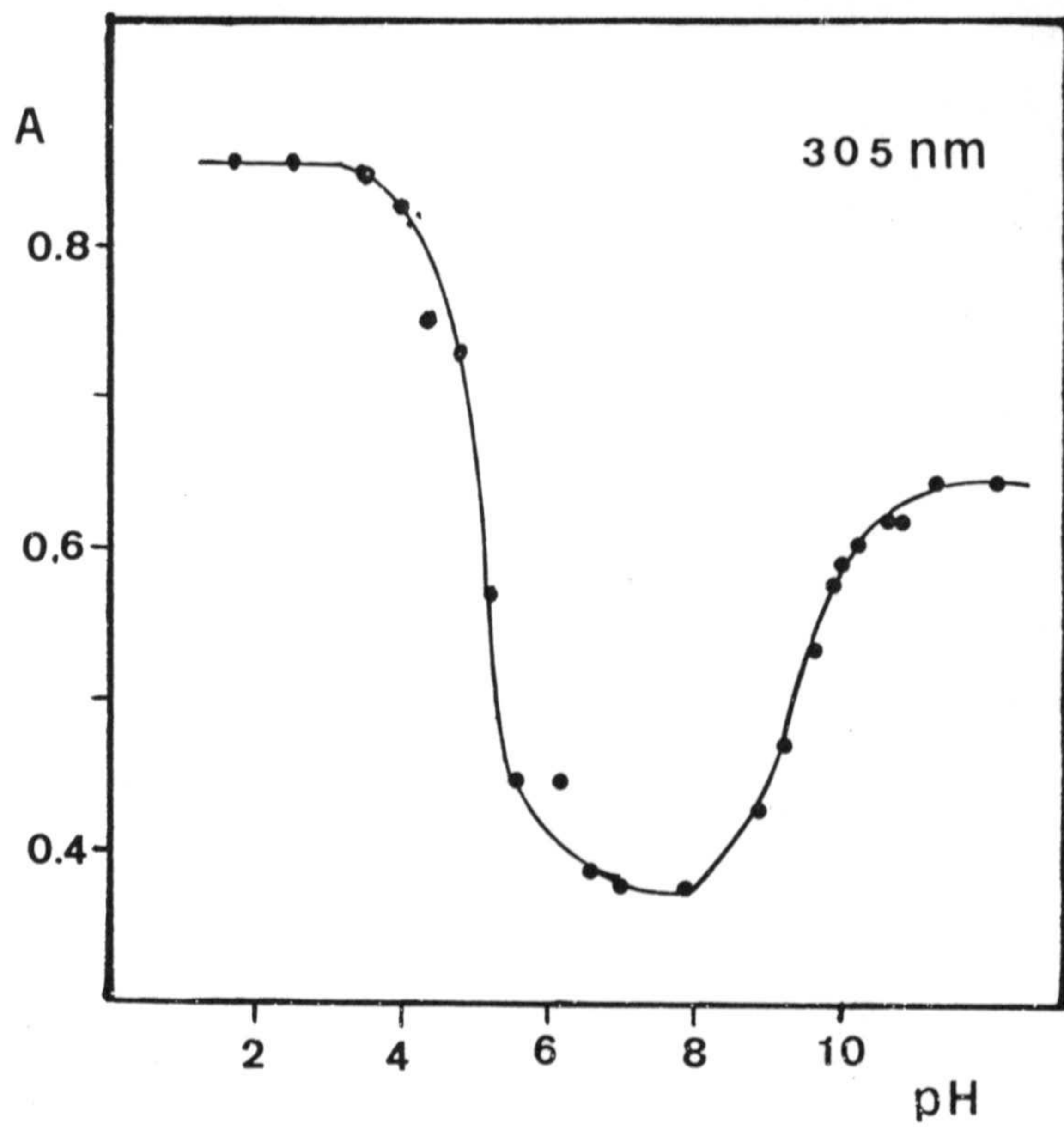


Figura 3.12.- Método de Pease - Williams. Acido  $5\text{NO}_2\text{SHA}$ ; (A)  $\lambda = 305 \text{ nm}$ ; (B)  $\lambda = 398 \text{ nm}$ .



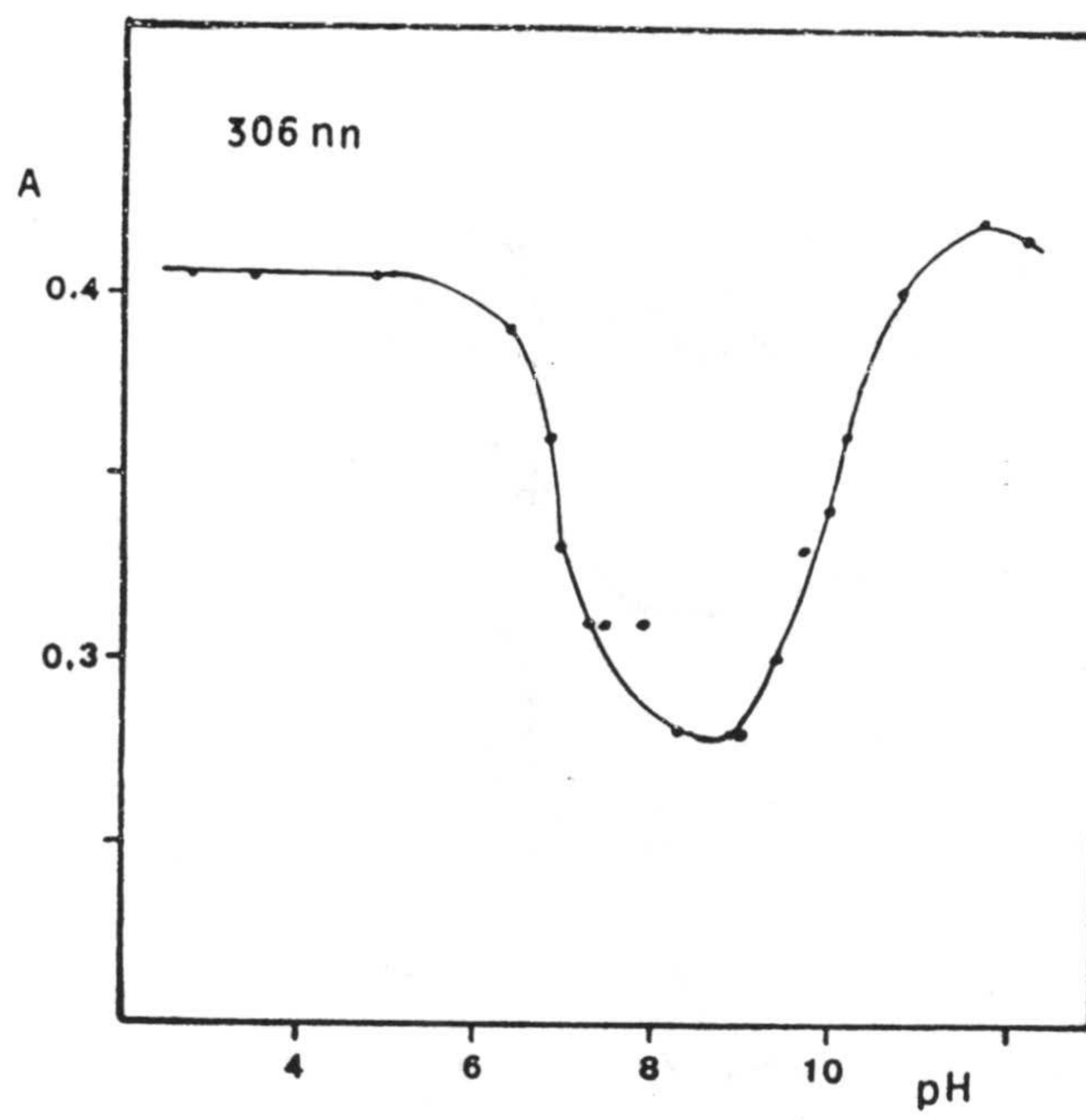
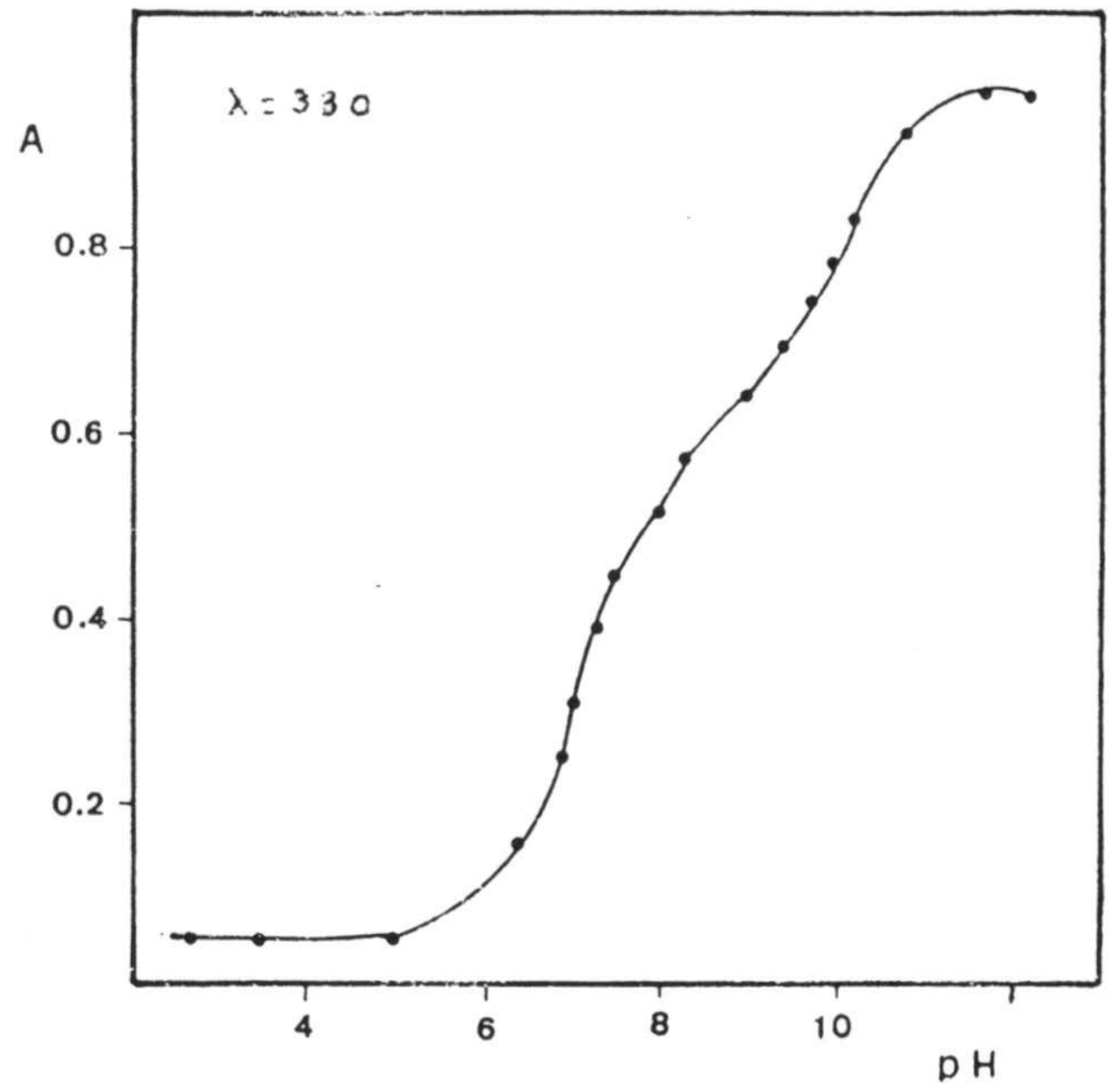
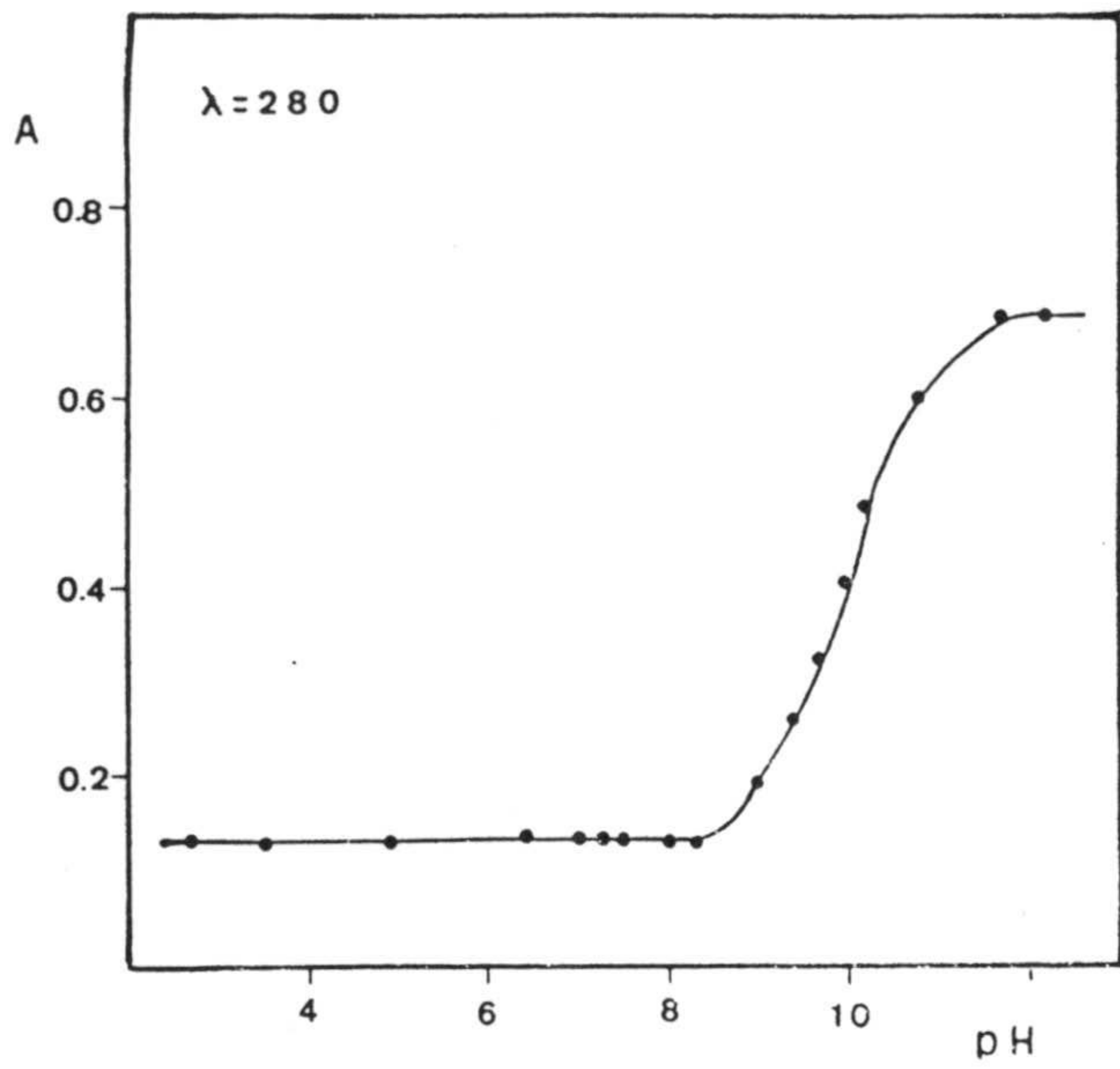


Figura 3.13.- Método de Pease - Williams.- Acido 5BrSHA. (A)  $\lambda = 280$  nm; (B)  $\lambda = 330$  nm; (C)  $\lambda = 306$  nm.



- Acido 5NO<sub>2</sub>SHA.

En este caso, dado que se trata de un ácido diprótico, hemos representado la absorbancia en función del pH a las dos longitudes de onda que corresponden a los dos máximos (fig. 3.7), o sea 305 y 398 nm (fig 3-12) y los datos se recogen en la tabla A-3-3.

Los valores de las constantes de disociación calculadas por este método son  $pK_1 = 5,05$  y  $pK_2 = 9,4$ , que quedan relativamente próximos a los dados por Deshpande y Jahagidar (140,141) que son  $pK_1 = 5,56$  y  $pK_2 = 10,84$  en medio dioxano/agua 50% (V/V) y  $T^{\circ} = 30^{\circ}C$  y  $pK_1 = 4,69$  y  $pK_2 = 9,57$ , en medio etanol/agua 50% (V/V) y  $T^{\circ} = 27^{\circ}C$  respectivamente.

- Acido 5BrSHA.

Para este ácido las longitudes de onda que se eligen para representar la absorbancia en función del pH son 280, 306 y 330 nm (fig. 3.13.) y los datos se recogen en la tabla A-3-3. Los valores de las constantes de disociación calculados son los que se recogen en la tabla 3-1.

TABLA 3-1

(nm)	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$
280	- -	10,00
306	7,00	10,00
330	7,05	10,25
340	6,95	10,20

$7.00 \pm 0,12$        $10.11 \pm 0.20$

En bibliografía (142) se encuentran valores de  $pK_1 = 7,74$  y  $pK_2 = 11,01$  aunque se han obtenido trabajando a



fuerza iónica constante igual a 0,1 M en NaClO<sub>4</sub>.

En la Tabla 3-1 Bis se recogen los valores de pK obtenidos para los ácidos sintetizados junto con los valores obtenidos por otros autores, teniendo presente que las condiciones de trabajo no son siempre las mismas.

TABLA 3-1 Bis

Valores de las constantes de disociación de los ácidos sintetizados.

Acido			valores dados por otros autores		Ref.
	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	
3NO <sub>2</sub> BHA	8,40	-	8,40	-	133
3BrBHA	8,45 ± 0,01	-	8,62	-	139
5NO <sub>2</sub> SHA	5,05	9,40	5,56	10,48	140
			4,69	9,57	141
5BrSHA	7,00 ± 0,12	10,11 ± 0,20	7,74	11,01	142



### 3.4. SOLUBILIDAD DE LOS ACIDOS 3NO<sub>2</sub>BHA, 3BrBHA, 5NO<sub>2</sub>SHA Y 5BrSHA EN AGUA.

Se determina la solubilidad de los ácidos a 25°C por vía espectrofotométrica.

Para ello y previamente se establece la ley de Beer en disolución acuosa para cada uno de los ácidos a la longitud de onda del máximo de absorción y al pH que presenta una absorbancia mayor (apartado 3.2).

#### 3.4.1.- Cumplimiento de la ley de Beer.

En las figuras 3.13' (A-D) se muestran las rectas de calibrado para los ácidos 3NO<sub>2</sub>BHA, 3BrBHA, 5NO<sub>2</sub>SHA y 5BrSHA medidas a 265, 273, 398 y 330 nm respectivamente, que son las longitudes de onda correspondientes a cada uno de los máximos de absorción y a un pH igual a 12,2, 12,2, 10,2 y 12,2 respectivamente. En estas condiciones de trabajo se comprobó previamente que las soluciones son estables durante al menos una hora.

En las tablas A-3-5, A-3-6, A-3-7 y A-3-8 se reúnen los resultados experimentales encontrados en el establecimiento de la recta de calibrado.



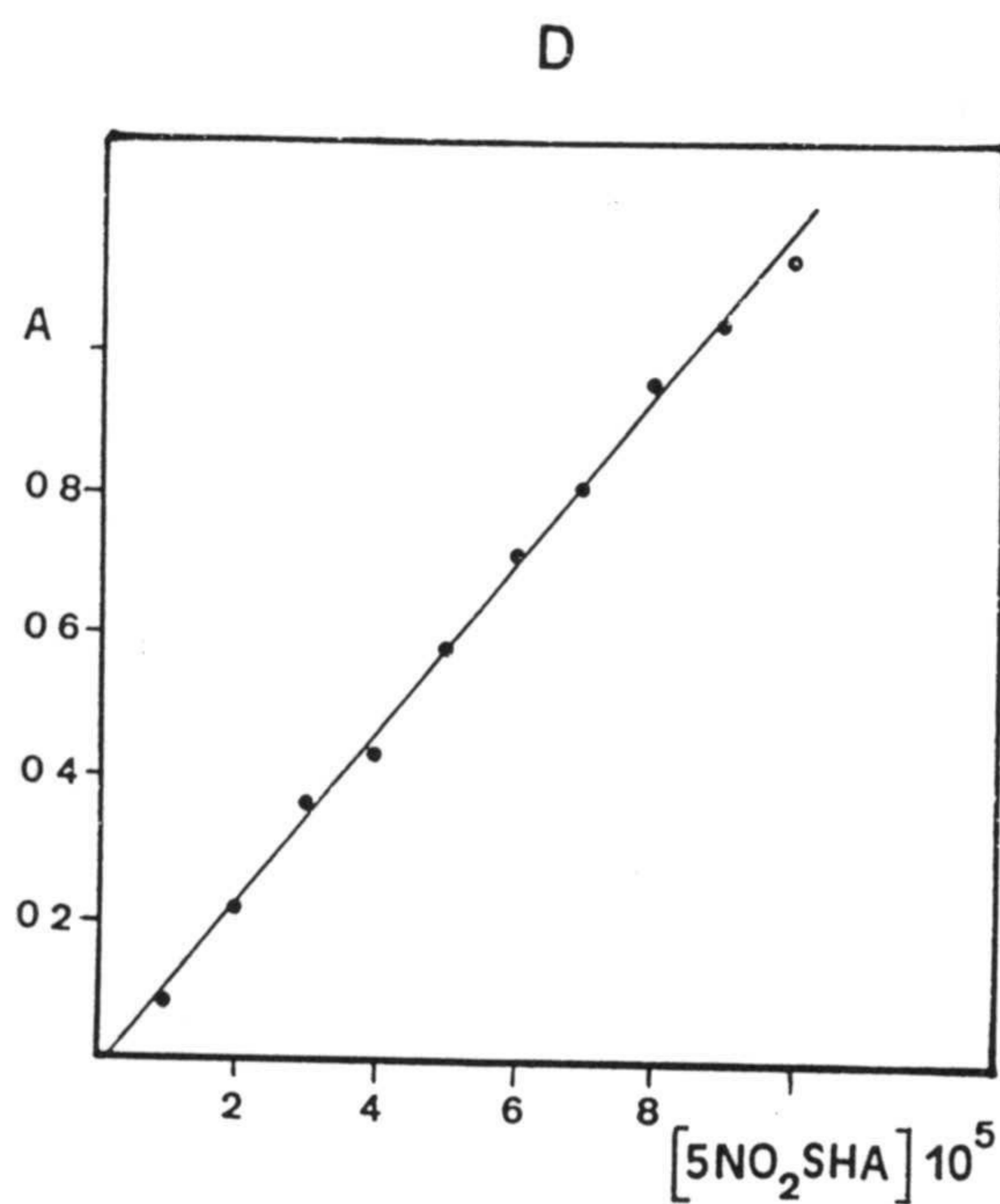
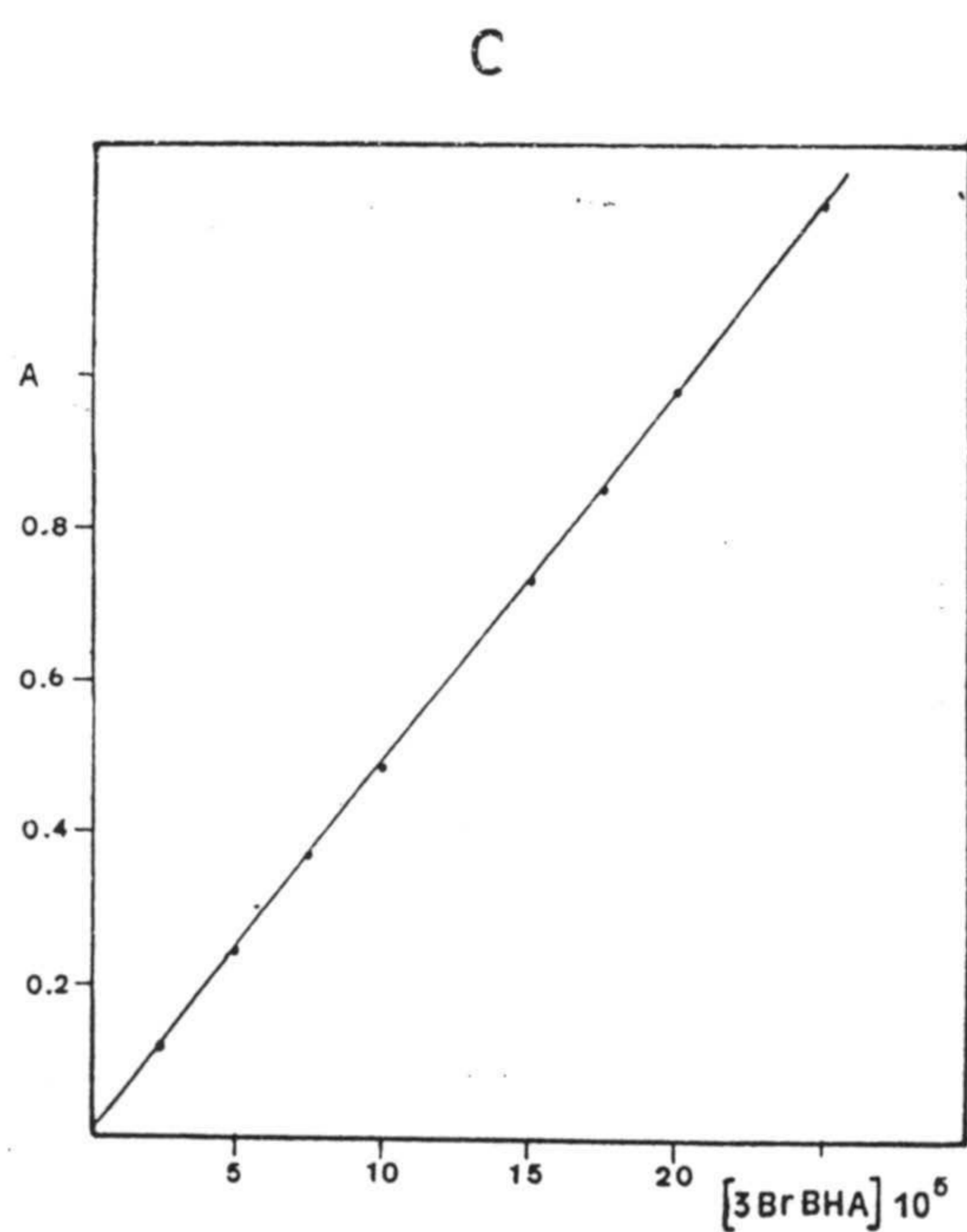
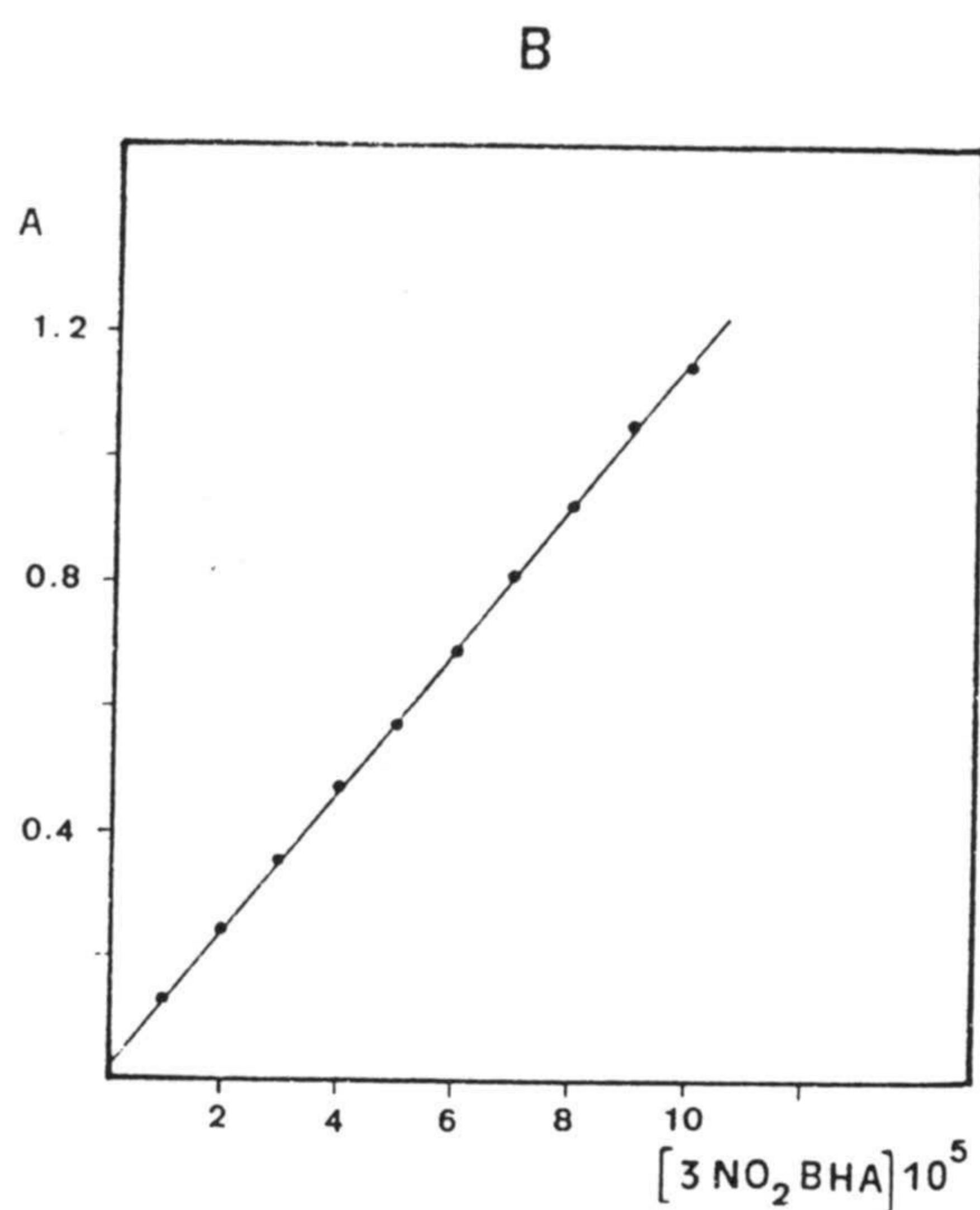
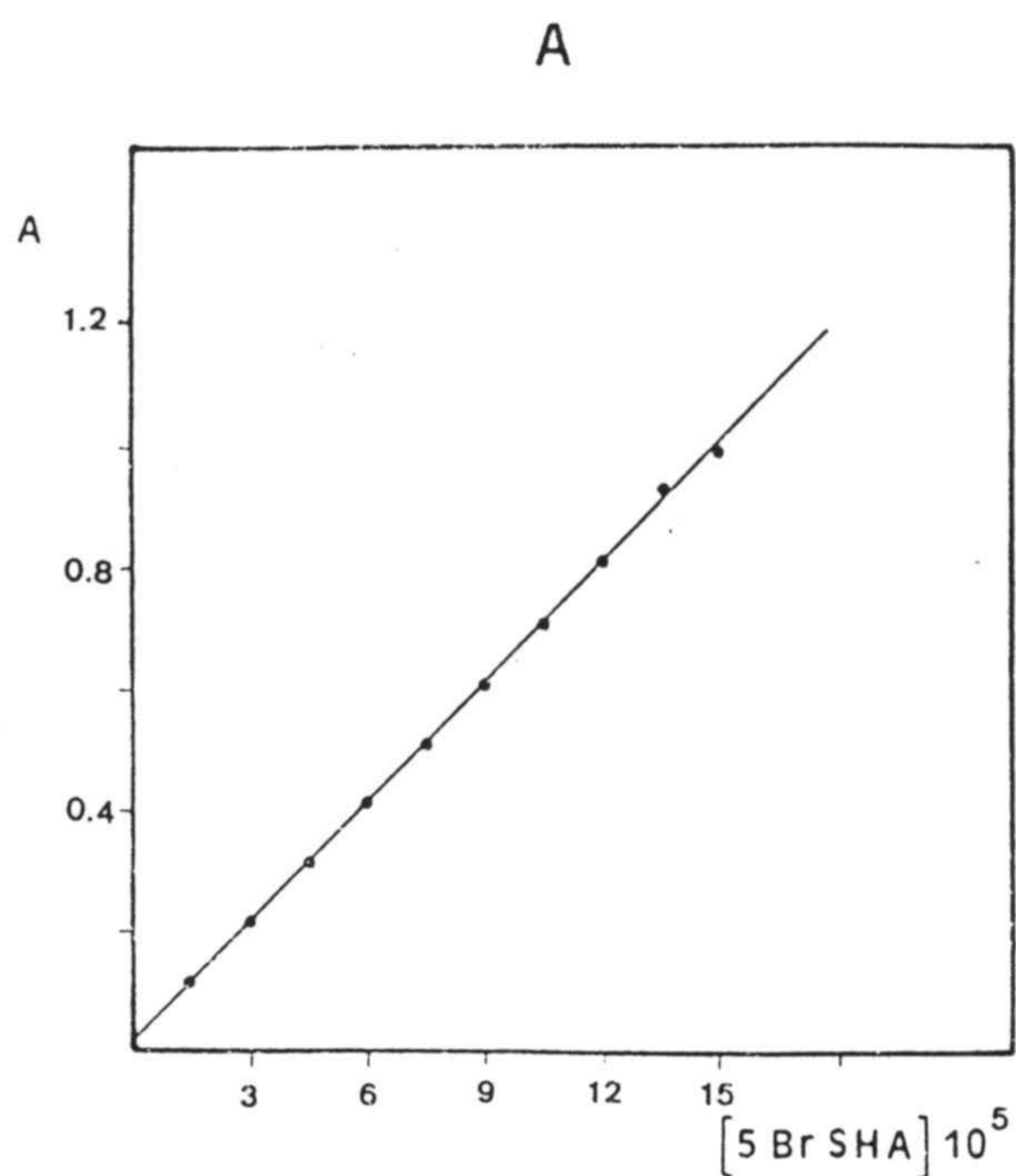


Figura 3.13'.- Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.- (A) 5BrSHA; (B) 3NO<sub>2</sub>BHA; (C) 3BrBHA; (D) 5NO<sub>2</sub>SHA.



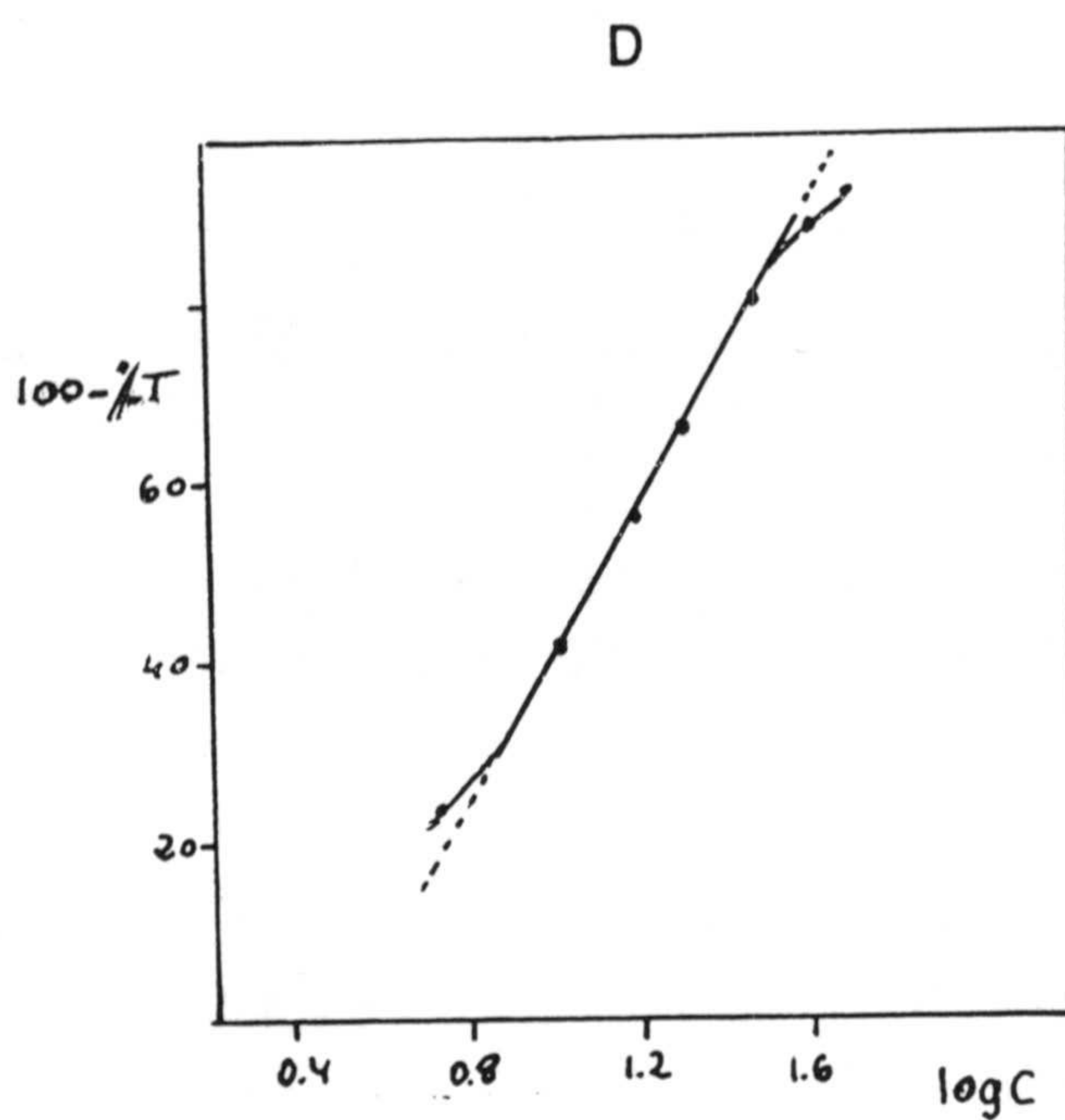
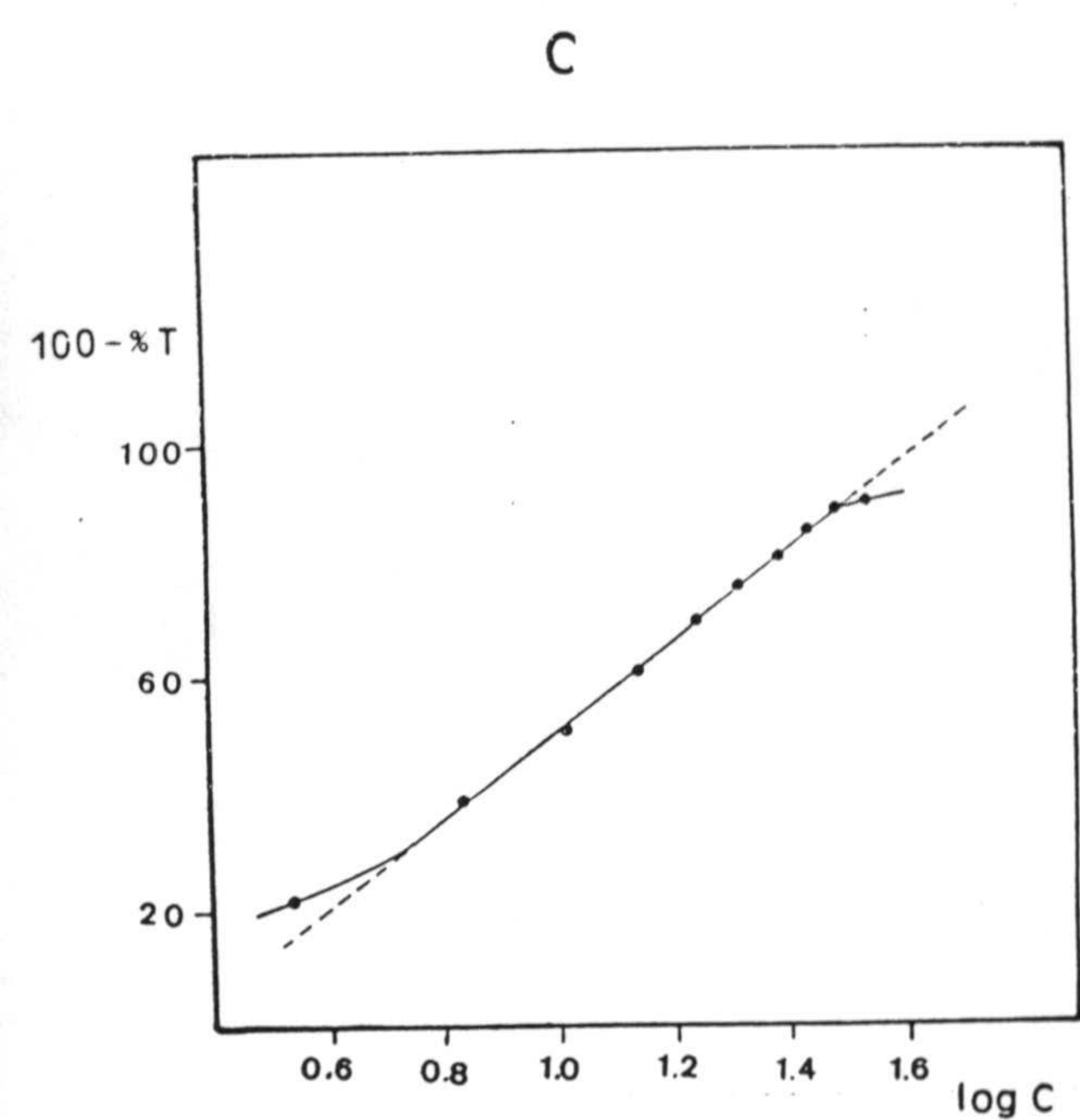
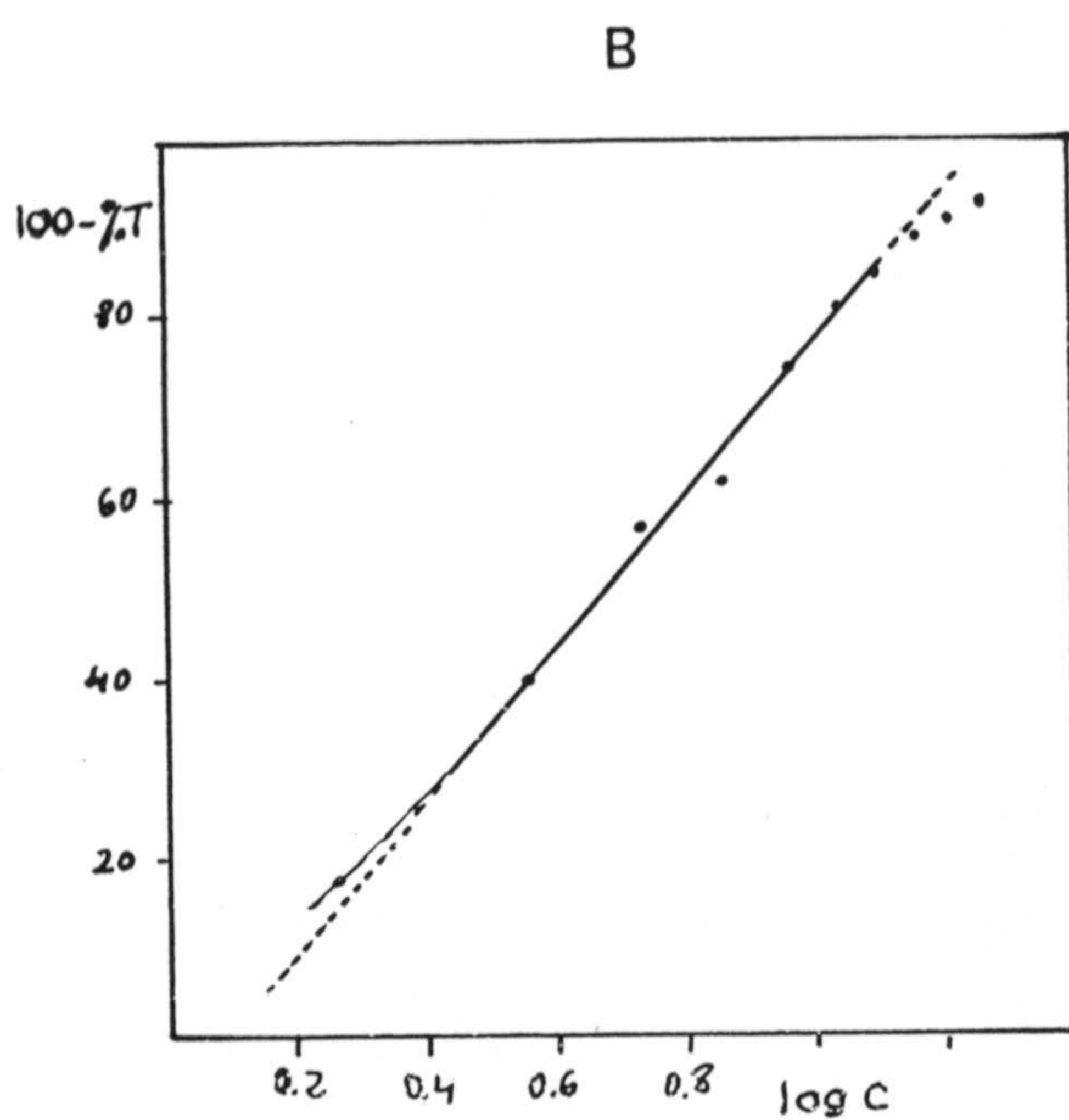
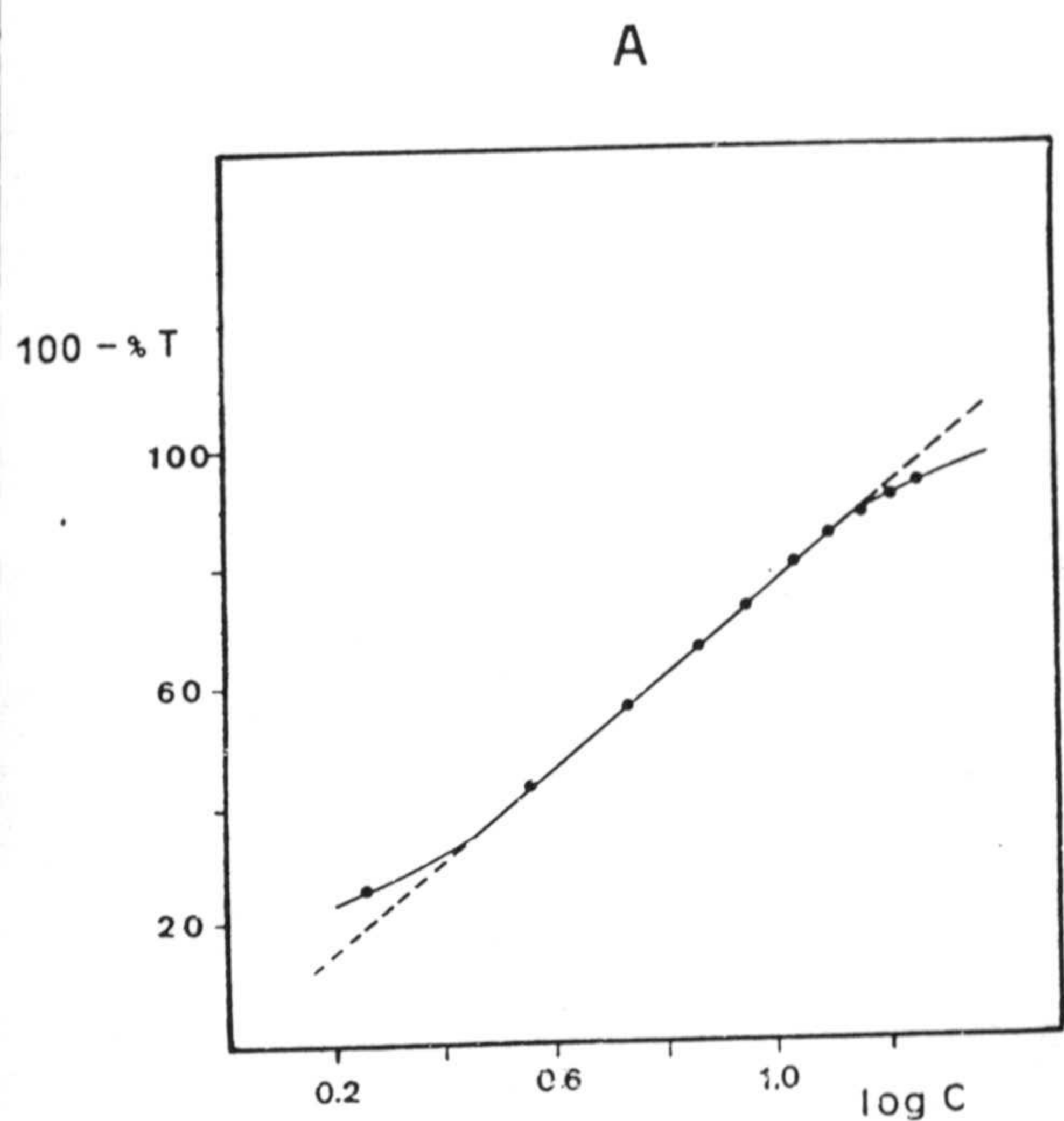


Figura 3.14.- Representación de Ringbom.- (A)  $3\text{NO}_2\text{BHA}$ ; (B)  $5\text{NO}_2\text{SHA}$ ; (C)  $5\text{BrSHA}$ ; (D)  $3\text{BrBHA}$ .



Las figuras 3.14 (A-D) corresponden a las gráficas de Ringbom para los cuatro ácidos hidroxámicos y muestran la zona de mínimo error espectrofotométrico que se recoge en la siguiente tabla:

Acido	Zona mínimo error (ppm)	pH	$\lambda_{\max}$ (nm)
3NO <sub>2</sub> BHA	2,7 - 14,5	12,2	265
3BrBHA	10,0 - 38,0	12,2	273
5NO <sub>2</sub> SHA	3,1 - 12,4	10,2	398
5BrSHA	5,6 - 31,3	12,2	330

Método operatorio para determinar la solubilidad.

Se agitan en un aparato Gallenkamp, matraces erlenmeyer que contienen 25 ml de agua destilada y un exceso de los ácidos hidroxámicos sólidos que se estudian, a fin de rebasar la solubilidad de los mismos. Una vez que se ha llegado a la saturación a 25°C (veincuatro horas), se filtran cada una de las disoluciones y se procede a tomar un volumen apropiado de cada una de ellas (0,3 ml, 0,5 ml y 5 ml para el 5NO<sub>2</sub>SHA, 3BrBHA y 5BrSHA respectivamente; en el caso del 3NO<sub>2</sub>BHA hubo que hacer una dilución intermedia, 1 a 100, para tomar después 4 ml) se añade disolución reguladora para conseguir el pH óptimo, se lleva a 10 ml y se mide la absorbancia a la longitud de onda del máximo de absorción.

Con ayuda de la ley de Beer en disolución acuosa, se determina el contenido de cada ácido y a partir de ahí su solubilidad en dicho medio.

En la tablas 3-2, 3-3, 3-4 y 3-5 se encuentran los valores de absorbancia y la solubilidad calculada.

TABLA 3-2

Solubilidad del ácido  $3NO_2$ BHA en agua.  $T^a = 25^{\circ}C$ ;

A	ppm $3NO_2$ BHA	mgr/25 ml	S (g/l)
0,727	11,43	71,44	2,86
0,724	11,38	71,15	2,85
0,728	11,45	71,53	2,86
0,722	11,35	70,95	2,84
0,726	11,41	71,34	2,85

TABLA 3-3

Solubilidad del ácido 3BrBHA en agua.  $T^a = 25^{\circ}C$ ;

A	ppm 3BrBHA	mgr/25 ml	S (g/l)
0,539	23,82	11,91	0,48
0,537	23,74	11,87	0,47
0,534	23,60	11,80	0,47
0,533	23,56	11,78	0,47
0,532	23,52	11,76	0,47
0,540	23,87	11,93	0,48



TABLA 3-4

Solubilidad del ácido 5NO<sub>2</sub>SHA en agua. T<sup>a</sup> = 25°C;

A	ppm 5NO <sub>2</sub> SHA	mgr/25 ml	S (g/L)
0,621	10,70	8,916	0,356
0,622	10,72	8,933	0,357
0,622	10,72	8,933	0,357
0,622	10,72	8,933	0,357
0,621	10,70	8,916	0,356

TABLA 3-5

Solubilidad del ácido 5BrSHA en agua. T<sup>a</sup> = 25°C.

A	ppm 5BrSHA	mgr/25 ml	S (g/L)
0,730	50,12	1,253	0,050
0,729	50,06	1,252	0,050
0,728	50,06	1,249	0,050
0,729	50,06	1,249	0,050

En la Tabla 3-6 se resumen los resultados obtenidos para la solubilidad de los cuatro ácidos. Estos valores son inferiores a los correspondientes al ácido salicilhidroxámico (92) y comparados con los dados por Rodriguez-Alba (89) para otros ácidos hidroxámicos aromáticos (Tabla 3-7), resultan del mismo orden de magnitud, salvo en el caso del 5BrSHA, que presenta una

solubilidad menor que éstos. Es de destacar la mayor solubilidad que presenta el 3NO<sub>2</sub>BHA respecto a los otros tres hidroxámicos (casi 60 veces mayor que la del 5BrSHA).

Hay que señalar que en los dos últimos ácidos no se han dado los márgenes de confianza del valor medio de la solubilidad dado que la alta reproducibilidad de los valores obtenidos conduce a un margen tan estrecho que solo afecta a la cuarta cifra decimal.

TABLA 3-6

Solubilidad de los ácidos. Resultados obtenidos

Acido	Solubilidad (g/L)
3NO <sub>2</sub> BHA	2,850 ± 0,010
3BrBHA	0,474 ± 0,003
5NO <sub>2</sub> SHA	0,357
5BrSHA	0,050

TABLA 3-7

Acido	Solubilidad (g/L)
5-5'-MESHHA	0,079
5-5'-TDSHA	0,156
SHA	5
MHA	2,479



### 3.5.- ANÁLISIS TÉRMICO.-

Los análisis termogravimétricos de sendas muestras de los ácidos hidroxámicos obtenidos se han efectuado bajo las siguientes condiciones:

- velocidad de calentamiento: 10 K/min.
- atmósfera estática de aire.
- empleo de termocápsulas de porcelana.
- masa de las muestras:

5BrSHA: 8,257 mg	5NO <sub>2</sub> SHA : 6,836 mg
3BrBHA: 5,225 mg	3NO <sub>2</sub> BHA : 9,430 mg

Los resultados se representan en las figuras 3.15 y 3.16. Se observa que la descomposición de los ácidos 5NO<sub>2</sub>SHA y 3NO<sub>2</sub>BHA se produce en varias etapas, como suele ser frecuente en los compuestos nitroderivados, mientras que los ácidos 5BrSHA y 3BrSHA se descomponen prácticamente en una sola etapa.

El ácido 5NO<sub>2</sub>SHA sufre una descomposición rápida a 230 °C a la que corresponde una pérdida de masa de 13,4% y después sigue una segunda etapa de descomposición entre 230 y 300 °C a la que corresponde la mayor pérdida de masa (63,4%) y a partir de aquí sigue la tercera etapa (entre 300 y 460 °C), con una velocidad de descomposición más lenta.

El ácido 3NO<sub>2</sub>BHA sigue un comportamiento similar, aunque a temperaturas más bajas: así, a 190 °C tiene una rápida pérdida de masa de 8,8%, seguida de una segunda etapa (entre 190 y 240 °C) en la que se produce una pérdida de masa de 63,0% y una última fase de descomposición entre 240 y 410 °C.

Por su parte, el ácido 5BrSHA tiene un rápido proceso de descomposición entre 240 y 280 °C con una gran pérdida de masa (88,3%) y a partir de 440 °C y hasta 560 se produce una ligera pérdida de masa ya muy lentamente. El ácido 3BrBHA muestra un comportamiento similar, pero a más bajas temperaturas; entre 180 y 260 °C se pierde el 88,1% de masa.

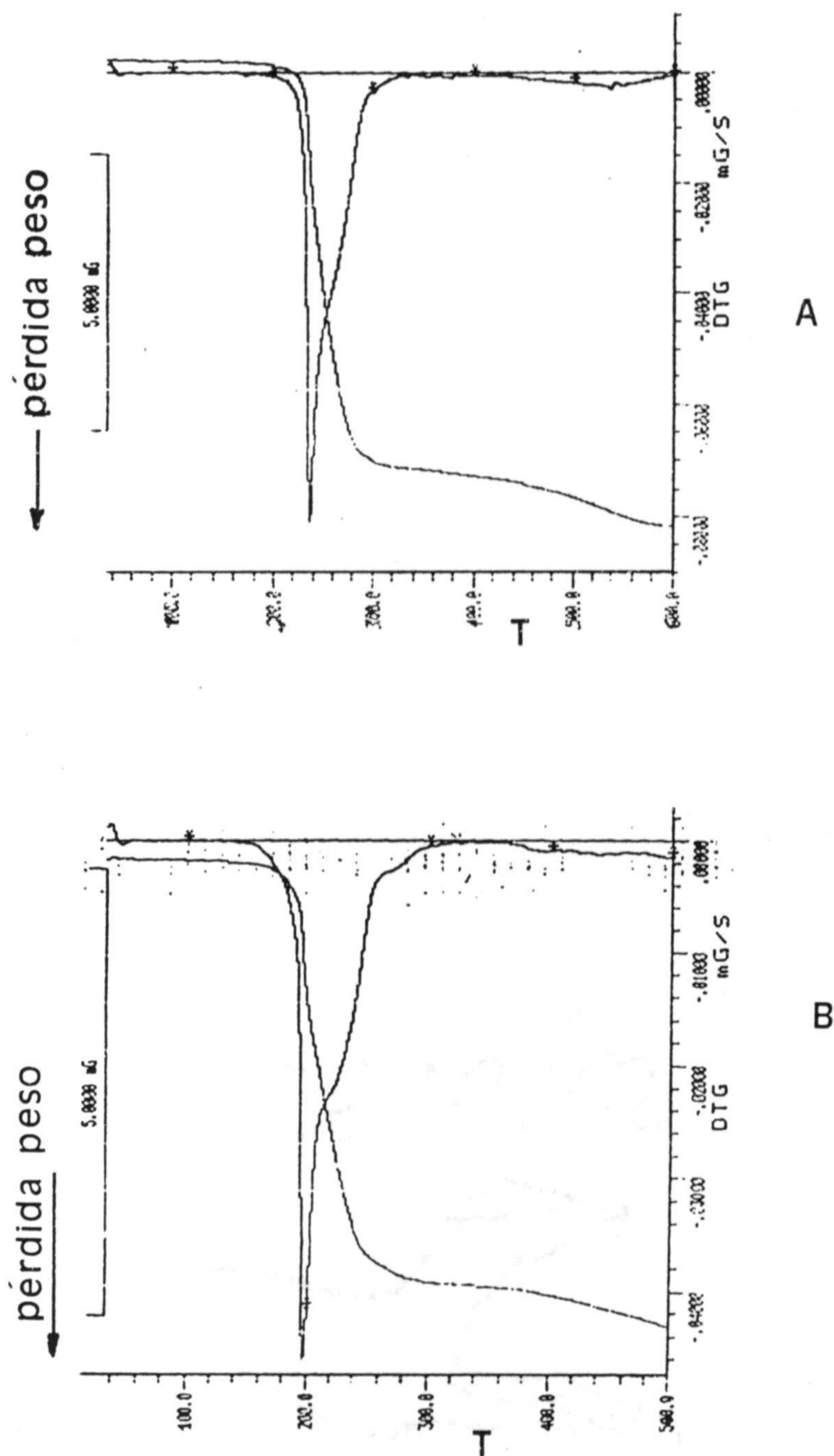


Figura 3.15.- ATG de los ácidos : A) ácido 5BrSHA; B) 3BrBHA.





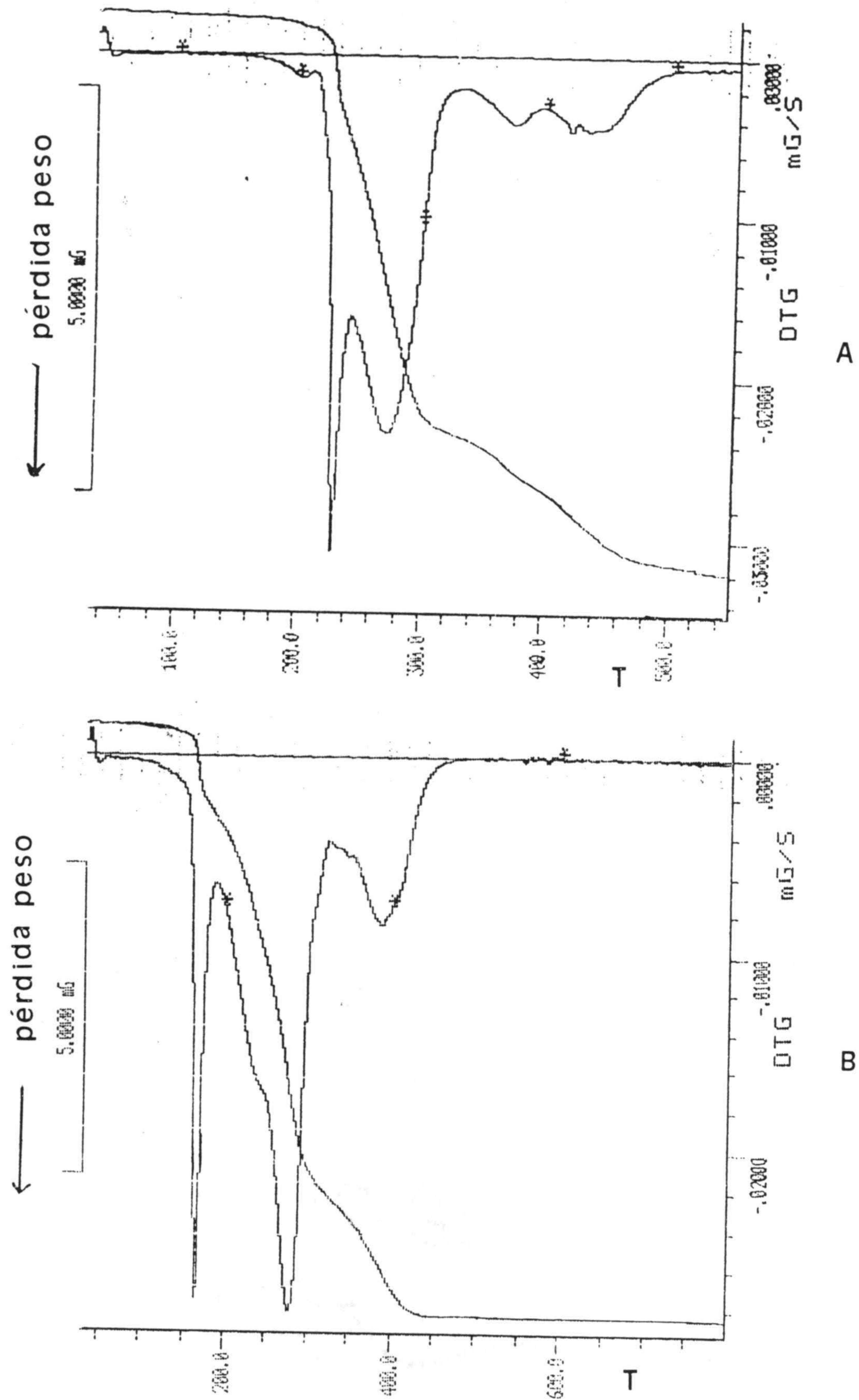


Figura 3.16.- ATG de los ácidos: A) 5NO<sub>2</sub>SHA; B) 3NO<sub>2</sub>BHA.

## CAPITULO IV

REACCIONABILIDAD COLORIMETRICA Y EXTRACTO-COLORIMÉTRICA  
DE LOS ACIDOS 5-BROMOSALICILHIDROXAMICO, 3-BROMOBENZO-  
HIDROXAMICO, 5-NITROSALICILHIDROXAMICO Y 3-NITROBEN-  
ZOHIDROXAMICO FRENTE A IONES INORGANICOS.



#### 4.- REACCIONABILIDAD CUALITATIVA DE LOS ACIDOS HIDROXAMICOS FRENTE A IONES INORGANICOS.

Existe una abundante bibliografía sobre la reaccionabilidad de una gran diversidad de ácidos hidroxámicos con cationes inorgánicos, tanto en disolución acuosa (31, 92, 104, 115, 116, 121, 142, 143, 144) como mediante la extracción con resinas líquidas disueltas en tolueno o benceno (115, 116, 120, 121, 122, 125).

En el presente capítulo se han recogido los datos obtenidos a través del estudio sistemático realizado para conocer la reaccionabilidad cualitativa de los ácidos hidroxámicos que hemos sintetizado, frente a iones inorgánicos, en distintas condiciones de acidez, la sensibilidad de las reacciones correspondientes, así como la posibilidad de extracción de los productos formados utilizando el sistema extractante benceno-cloruro de trioctilmetilamonio, indicando en cada caso la reacción que tiene lugar y su sensibilidad.

#### PARTE EXPERIMENTAL

##### Disoluciones empleadas

- Disoluciones de reactivos: se preparan disoluciones de los ácidos  $3\text{NO}_2\text{BHA}$ ,  $5\text{NO}_2\text{SHA}$ ,  $3\text{BrBHA}$  y  $5\text{BrSHA}$  de concentración  $1,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$  en todos los casos, por pesada de la cantidad precisa de cada uno y posterior disolución en agua destilada tras la adición de la cantidad estequiométrica de hidróxido sódico.
- Disoluciones de ácidos y bases de concentraciones 2 N, 1 N, 0,2 N y 0,1 N de  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{NaOH}$  recién preparadas a partir de reactivos R.A.

- Disoluciones de cationes preparadas de concentración  $1,000 \text{ g.l}^{-1}$  en catión por disolución de las sales que se indican en la tabla 4-1.
- Disolución de cloruro de trioctilmetilamonio (Adogén 464) Merck de  $10 \text{ g.l}^{-1}$  preparada disolviendo la cantidad adecuada de resina en benceno de calidad R.A. ( Panreac)



TABLA 4-1

Cati3n	Sal empleada	Cati3n	Sal empleada
Ag(I)	AgNO <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub> (II)	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
Pb(II)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Se(IV)	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>
Hg(I)	Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	La(III)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tl(I)	TlNO <sub>3</sub>	Zr(IV)	Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O
Tl(III)	Tl(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Rh(III)	RhCl <sub>3</sub>
Bi(III)	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	V(V)	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>
Cu(II)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Be(II)	Be(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
Cd(I-I)	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Co(II)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
Pd(II)	PdCl <sub>2</sub>	Ni(II)	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
As(III)	AsCl <sub>3</sub>	Zn(II)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
As(V)	Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	Mn(II)	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
Sb(III)	SbCl <sub>3</sub>	Ca(II)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
Sn(II)	SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Sr(II)	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Sn(IV)	SnCl <sub>4</sub>	Ba(II)	BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Mo(VI)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Mg(II)	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
Au(III)	AuCl <sub>3</sub>	Li(I)	LiNO <sub>3</sub>
Fe(III)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	Rb(I)	RbNO <sub>3</sub>
Fe(II)	Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Cs(I)	CsCl
Al(III)	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	Y(III)	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O
Cr(III)	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	In(III)	InCl <sub>3</sub>
Ti(IV)	TiCl <sub>4</sub>	Ga(III)	GaCl <sub>3</sub>
K(I)	KNO <sub>3</sub>	Ce(IV)	Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
W(VI)	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Ce(III)	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O



## Técnica empleada en los ensayos realizados.-

Los ensayos se realizaron empleando tubos de ensayo de 1,5 cm de diámetro y 16 cm de longitud, utilizando un volumen final de disolución acuosa de 2 ml.

El orden seguido fue el siguiente: 0,5 ml de disolución del catión en estudio de concentración  $1,000 \text{ g.l}^{-1}$ , 1 ml de solución acuosa del reactivo  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , el volumen de ácido o base necesario para asegurar el medio y agua desionizada hasta completar el volumen final de 2 ml. Para los cationes cuyo cloruro es insoluble en agua se emplea  $\text{HNO}_3$  en lugar de  $\text{HCl}$ .

Se utilizó papel indicador universal Merck de diferentes escalas para conocer el valor aproximado de pH.

Las extracciones se llevaron a cabo con 1 ml de disolución bencénica de Adogén 464  $10 \text{ g.l}^{-1}$  utilizando por tanto una relación de volúmenes ( $V_w/V_o$ ) de 2.

Todos los ensayos se realizaron siempre comparando, tras unos minutos, con un blanco preparado paralelamente y de la misma forma pero exento de reactivo, después de haber agitado la mezcla en un agitador de tubos de ensayo durante unos diez segundos.

También se prepararon una serie de blancos de igual forma pero exentos de catión y en los diferentes medios utilizados.

En aquellos casos en que se produce reacción positiva, se determina la sensibilidad de la reacción operando sobre disoluciones de catión cada vez mas diluidas, hasta que no se aprecia variación de color con respecto al blanco. La concentración límite es la correspondiente a la diso-



lución mas diluída que produce una diferencia perceptible de color con el blanco, después de haber realizado el ensayo tres veces consecutivas.

## RESULTADOS OBTENIDOS

### 4.1.- REACCIONABILIDAD DEL ACIDO 5-BROMOSALICILHIDROXAMICO.

Los blancos correspondientes al ácido hidroxámico no dan color en ninguno de los medios ensayados, ni en disolución acuosa ni mediante la extracción con Adogén.

En ningún caso se produce la extracción de los productos de reacción en benceno solo.

En las tablas 4-2 y 4-3 se reúnen los resultados obtenidos en el estudio de la reaccionabilidad en disolución acuosa y mediante extracción en Adogén-benceno respectivamente del ácido 5BrSHA así como la sensibilidad de las correspondientes reacciones.

A continuación se resumen las principales características observadas en estos estudios de reaccionabilidad:

-Cobre(II): Se originan disoluciones de color verde-pálido en medio ácido fuerte y este color se va incrementando conforme lo hace el pH. Estas disoluciones acuosas se extraen a cualquier valor de pH, incrementándose la sensibilidad de la reacción, que pasa de tener un pD= 5,5 en disolución acuosa y en medio basico fuerte a pD= 5,7 cuando se extrae en el mismo medio básico fuerte.

-Molibdeno(VI): En medio acuoso y entre pH 1-8, se origina una disolución amarilla que decrece su intensidad conforme aumenta el pH, careciendo de color en medios



básicos. La mayor sensibilidad de la reacción se da en medio ácido débil (pD= 6,3) y al extraer se produce coloración amarilla en medio básico débil, siendo la sensibilidad mas alta en medio ácido (pD= 6,7).

-Hierro(II): Se observa reacción en todo el rango de pH ensayado: violeta en medio ácido fuerte, marrón violáceo en medio ácido débil y neutro y disolución marrón en medio básico. La sensibilidad es idéntica en cualquier medio (pD= 6,4). Al extraer se produce disolución rojo-vinoso en medio ácido fuerte; la sensibilidad se incrementa con respecto a la fase acuosa en medio básico y ácido fuerte (pD= 6,7).

-Hierro(III): Origina disolución violeta intenso en medio ácido fuerte, marrón-violeta intenso en medio ácido débil y disolución naranja en medio básico débil y fuerte. La sensibilidad es idéntica en cualquier medio (pD= 5). Mediante la extracción se obtienen disoluciones de color marrón pardo (pH= 1-8) y color rojo-vinoso (pH= 8-13) con un pD= 5,7 y 6 respectivamente.

-Titano(IV): En medio acuoso se produce un precipitado amarillo y no da reacción en medio básico fuerte. La sensibilidad mas alta se presenta en medio ácido débil y neutro (pD= 6,52). Se extraen disoluciones amarillas cuya sensibilidad máxima se presenta en medio neutro (pD= 6,52).

-Uranio(VI): Origina coloraciones que van desde el amarillo a naranja excepto en medio ácido fuerte que no produce reacción. Los productos de extracción también muestran coloración de amarillo a naranja dependiendo del medio; en medio ácido débil, la extracción incrementa la sensibilidad; ésta es máxima en medio neutro y básico débil: pD = 5,7.

-Vanadio(V): Se produce precipitado violeta en medio ácido fuerte, disolución morado oscuro en medio ácido débil



y disoluciones amarillas en los demás medios, disminuyendo la intensidad del color en medio básico fuerte. La sensibilidad mas alta se produce en medio ácido débil (pD=6). Con la extracción se produce disolución morado oscuro en medio ácido fuerte, disolución azul violáceo (pH= 3-11) y disolución amarillenta en medio básico fuerte. La sensibilidad mayor se da en medio ácido y neutro (pD=6,7 y 6,3).

-Cobalto(II): En disolución acuosa produce coloración marrón que va incrementándose conforme aumenta el pH. La sensibilidad mayor se da en medio neutro y básico. Los extractos presentan el mismo color que en disolución acuosa siendo la sensibilidad mas alta la que presenta en medio neutro (pD= 6,3).

-Manganeso(II): No produce reacción alguna en medio ácido; en medio neutro produce disolución amarillo-verdosa; en medio básico débil disolución verde oliva y precipitado marrón en medio básico fuerte. La sensibilidad mayor se da en medio neutro y básico débil (pD= 5,3). Con la extracción se produce disolución rosa-violáceo fuerte en medio neutro y marrón-verdoso en medio básico fuerte. La sensibilidad es igual que en disolución acuosa.

-Niquel(II): Se produce una disolución amarilla en medio básico. Se extrae con disolución bencénica de Adogén, produciendo disoluciones marrón claro en medio neutro y básico débil y amarillas en medio básico fuerte. La sensibilidad es mas alta en medio básico fuerte.

-Cromo(III): Origina turbidez verde pálido desde medio ácido débil a básico débil y disolución verde en medio básico fuerte. Con disolución bencénica de Adogén no se extrae ningún producto coloreado.

-Rodio(III): Se extraen disoluciones de color



amarillo en medio ácido débil, neutro y básico débil y no se produce color en medio ácido fuerte y básico fuerte. Con la extracción se incrementa notablemente la sensibilidad de la reacción y pasa de  $pD= 5,5$  a  $pD= 6$ .

-Paladio(II): En medio ácido fuerte no se produce una coloración distinta del ensayo en blanco. En medio básico da color amarillo. Se extraen productos de color naranja en todos los medios, excepto en ácido fuerte.

-Oro(III): Se produce disolución azul en medio ácido débil, neutro y básico fuerte, y amarillo pálido en medio amoniacal con una sensibilidad  $pD= 5$ . La extracción disminuye la sensibilidad salvo en medio amoniacal donde se mantiene igual.

-Cerio(IV): Se produce precipitado naranja pálido salvo en medio ácido fuerte, que da precipitado amarillo. Cuando se extraen estas disoluciones, se producen extractos de color marrón ( $pH= 7-13$ ) que se tornan naranja pálido a valores de  $pH$  muy bajos. La sensibilidad de la reacción, salvo en medio ácido fuerte, es igual en todos los medios y a la vez tiene el mismo valor en disolución acuosa que en extracción ( $pD= 6,1$ ).

De los resultados encontrados podemos sacar las siguientes conclusiones:

1) No se observa reacción en medio homogéneo en todo el rango de  $pH$  ensayado con los siguientes iones:  $Pb(II)$ ,  $Hg(I)$ ,  $Tl(I)$ ,  $Tl(III)$ ,  $Bi(III)$ ,  $W(VI)$ ,  $As(V)$ ,  $Sn(II)$ ,  $Sn(IV)$ ,  $Sb(III)$ ,  $La(III)$ ,  $Sr(II)$ ,  $Ba(II)$ ,  $Mg(II)$ ,  $Li(I)$ ,  $Rb(I)$ ,  $Cs(I)$ ,  $Y(III)$  e  $In(III)$ .

2) No se observa reacción en la extracción con



disolución bencénica de Adogén 464 en todo el rango de pH ensayado con los siguientes iones: Ag(I), Hg(I), Tl(I), Tl(III), W(VI), Cd(II), As(III), As(V), Sn(IV), Sn(II), Sb(III), La(III), Zn(II), Sr(II), Ba(II), Mg(II), Li(I), Rb(I), Y(III) y Ga(III).

- 3) Se produce reacción en medio ácido fuerte con los iones: Cu(II), Cd(II), Mo(VI), Fe(II), Fe(III), Ti(IV), V(V), Co(II), Ce(IV), Ce(III) y en medio homogéneo.

En cuanto a la extracción se produce reacción con los iones: Cu(II), Mo(VI), Fe(II), Fe(III), Ti(IV), V(V), Co(II) y Ce(IV).

- 4) Se observa reacción en medio ácido débil con los iones Cu(II), Pd(II), As(III), Mo(VI), Au(III), Fe(II), Fe(III), Al(III), Ti(IV), U(VI), V(V), Co(II), Ga(III), Rh(III) y Ce(III) en medio homogéneo y en fase orgánica estos mismos cationes excepto Ga(III), As(III) y, además, Bi(III) y Ce(IV).

- 5) Se observa reacción en medio neutro con los iones: Ag(I), Cu(II), Pd(II), Cd(II), As(III), Mo(VI), Au(III), Fe(II), Fe(III), Al(III), Cr(III), Ti(IV), U(VI), V(V), Co(II), Zn(II), Mn(II), Ni(II), Ce(IV), Ga(III), Rh(III), Ce(III), en medio homogéneo.

En fase orgánica se produce reacción con los mismos iones menos Cd(II), As(III), Al(III), Cr(III), Zn(II), y, además, con Pb(II).

- 6) Se observa reacción en medio básico débil con los iones: Ag(I), Cu(II), Pd(II), Au(III), Fe(II), Fe(III), Al(III), Cr(III), Ti(IV), U(VI), Zr(IV),

V(V), Co(II), Mn(II), Ni(II), Ce(IV), Rh(III) y Ce(III).

Menos Al(III) y Cr(III), en la extracción nos encontramos los mismos iones mas Mo(VI).

7) Se observa reacción en medio básico fuerte con los iones: Ag(I), Cu(II), Pd(II), Au(III), Fe(II), Fe(III), U(VI), Zr(IV), V(V), Co(II), Mn(II), Ni(II), Ce(IV) y Ce(III).

En cuanto a la extracción, se produce con los mismos iones menos con el Mn(II).

En líneas generales podemos observar que la selectividad aumenta en medio ácido fuerte, siendo en medio neutro donde mas reacciones se producen y mas sensibles son. En cuanto al medio básico, reaccionan muchos cationes pero dan reacciones de baja sensibilidad normalmente.

Se producen extractos coloreados a partir de disoluciones acuosas incoloras en la reacción con los iones Mo(VI) en medio básico débil y Al(III) en medio básico fuerte.



TABLA 4-2.

Reaccionabilidad colorimétrica del ácido 5Br SHA

Cación	Medios utilizados				
	HCl	HAc	H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> OH	NaOH
Ag(I)	t blanco grisáceo	t gris azulado	t gris	t gris azulado	t gris oscuro
Pb(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Hg(I)	- -	- -	- -	- -	- -
Tl(I)	- -	- -	- -	- -	- -
Tl(III)	- -	- -	- -	- -	- -
Bi(III)	- -	- -	- -	- -	- -
W(VI)	- -	- -	- -	- -	- -
Cu(II)	d verde pálido (1:25.000)	dis. verde (1:100.000)	dis. verde (1:250.000)	dis. verde (1:250.000)	dis. verde (1:500.000)
Pd(II)	- -	dis. amarilla (1:100.000)	dis. amarilla (1:100.000)	dis. amarilla (1:200.000)	dis. amarilla (1:200.000)
Cd(II)	pp blanco (1:6.600)	- -	t blanco (1:10.000)	- -	- -
As(III)	- -	pp blanco (1:4.000)	pp blanco (1:4.000)	- -	- -
As(V)	- -	- -	- -	- -	- -
Sn(IV)	- -	turbidez	turbidez	- -	- -
Sn(II)	- -	- -	- -	- -	- -

TABLA 4-2 (Cont.)

Sb(III)	- -	- -	- -	- -	- -
Mo(VI)	t amarillo (1:100.000)	d amarillo fuerte (1:2.000.000)	dis. amarilla (1:50.000)	- -	- -
Au(III)	- -	d azul violáceo (1:100.000)	pp azul (1:100.000)	amar. pardo (1:100.000)	dis. azul (1:100.000)
Fe(II)	dis. violeta (1:2,5.10 <sup>6</sup> )	pp marrón-violáceo (1:2,5.10 <sup>6</sup> )	d marrón violáceo (1:2,5.10 <sup>6</sup> )	dis. marrón (1:2,5.10 <sup>6</sup> )	dis. marrón (1:2,5.10 <sup>6</sup> )
Fe(III)	d violeta intenso (1:500.000)	d mar.violac.intenso (1:500.000)	d mar.viol.inten. (1:500.000)	marrón anaranjado (1:500.000)	dis. naranja (1:500.000)
Al(III)	- -	turbidez blanca (1:10.000)	pp blanco (1:250.000)	t. blanco (1:10.000)	- -
Cr(III)	- -	- -	t verde pálido (1:20.000)	t verde grisáceo (1:20.000)	- -
Ti(IV)	pp amarillo (1:2.000.000)	pp amarillo (1:3.300.000)	pp amarillo (1:3.300.000)	pp amarillo (1:1.000.000)	- -
U(VI)	- -	d naranja pálido (1:50.000)	d naranja fuerte (1:500.000)	naranja fuerte (1:500.000)	amarilla (1:330.000)
La(III)	- -	- -	- -	- -	- -
Zr(IV)	- -	- -	- -	amar. pálido (1:20.000)	amar. pálido (1:20.000)
V(V)	pp violeta (1:3330.000)	d morado oscuro (1:1.000.000)	d. amarilla (1:330.000)	dis. amarilla (1:28.000)	d. amar. pálido (1:5.000)



TABLA 4-2 (Cont.)

Co(II)	pp pardo (1:40.000)	d mar. claro con pp (1:500.000)	pp marrón claro (1:2.000.000)	pp marrón claro (1:1.100.000)	d marrón oscuro (1:1.250.000)
Zn(II)	- -	- -	turbidez blanca (1:10.000)	- -	- -
Sr(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Mn(II)	- -	- -	d amarilla-verdosa (1:200.000)	dis. verde (1:200.000)	pp marrón (1:40.000)
Ni(II)	- -	- -	t blanquecino (1:50.000)	t amarilla (1:200.000)	dis. amarilla (1:330.000)
Ce(IV)	turbidez (1:20.000)	- -	pp blanco (1:1.250.000)	pp blanco gelatinoso (1:66.000)	pp naranja (1:1.250.000)
Ba(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Mg(I)	- -	- -	- -	- -	- -
Li(I)	- -	- -	- -	- -	- -
Rb(I)	- -	- -	- -	- -	- -
Cs(I)	- -	- -	- -	- -	- -
Y(III)	- -	- -	- -	- -	- -
In(III)	- -	- -	- -	- -	- -
Ga(III)	- -	t blanco (1:10.000)	t blanco (1:4.000)	- -	- -
Rh(III)	- -	pp amarillo (1:330.000)	pp amarillo (1:330.000)	pp amarillo (1:330.000)	- -

TABLA 4-3

Reaccionabilidad extracto-colorimétrica del ácido 5-Br-SHA

Cación	Medios utilizados				
	HCl	HAc	H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> OH	NaOH
Ag(I)	--	--	--	--	--
Pb(II)	--	--	blanco	--	blanco
Hg(I)	--	--	--	--	--
Tl(I)	--	--	--	--	--
Tl(III)	--	--	--	--	--
Bi(III)	--	amarilla (1:4.000)	--	--	--
W(VI)	--	--	--	--	--
Cu(II)	verde (1:66.000)	verde oscuro (1:250.000)	verde oscuro (1:250.000)	verde (1:330.000)	verde (1:500.000)
Pd(II)	--	naranja palido (1:100.000)	naranja (1:100.000)	naranja tenue (1:200.000)	rosa-naranja tenue (1:100.000)
Cd(II)	--	--	--	--	--
As(III)	--	--	--	--	--
As(V)	--	--	--	--	--
Sn(II)	--	--	--	--	--
Sb(III)	--	--	--	--	--
Mo(VI)	amarilla fuerte (1:5.10 <sup>6</sup> )	amarilla (1:2,5.10 <sup>6</sup> )	amarilla (1:1.100.000)	amarilla (1:250.000)	--



TABLA 4-3 (cont.)

Au(III)	- -	amarillenta (1:5.000)	negro (1:25.000)	amarilla (1:100.000)	amarillenta (1:40.000)
Fe(II)	rojo vinoso (1:5.10 <sup>6</sup> )	rojo oscuro (1:10 <sup>6</sup> )	rojo oscuro (1:10 <sup>6</sup> )	rojo oscuro (1:10 <sup>6</sup> )	naranja intenso (1:5.10 <sup>6</sup> )
Fe(III)	marrón (1:500.000)	marrón (1:500.000)	rojo marrón (1:500.000)	rojo vinoso (1:500.000)	rojo vinoso (1:10 <sup>6</sup> ) (1:22.000)
Al(III)	- -	(1:10.000)	- -	- -	- -
Cr(III)	- -	- -	- -	- -	- -
Ti(IV)	amarilla (1:2,5.10 <sup>6</sup> )	amarilla (1:2,5.10 <sup>6</sup> )	amarillo (1:3,3.10 <sup>6</sup> )	amarillo (1:1.250.000)	- -
U(VI)	- -	amarilla (1:100.000)	anaranja (1:500.000)	naranja fuerte (1:500.000)	naranja (1:330.000)
La(III)	- -	- -	- -	- -	- -
Zr(IV)	- -	- -	- -	amarillenta palido (1:20.000)	amarillenta pálido (1:20.000)
V(V)	violeta oscuro (1:5.10 <sup>6</sup> )	violeta oscuro (1:1.100.000)	azul violaceo (1:2.10 <sup>6</sup> )	azul violaceo (1:500.000)	amarillenta (1:10.000)
Co(II)	marrón claro (1:25.000)	marrón claro (1:25.000)	marrón oscuro (1:2.000.000)	marrón oscuro (1:1.100.000)	marrón (1:1.650.000)
Zn(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Mn(II)	- -	- -	rosa violaceo (1:200.000)	marrón verdoso (1:200.000)	- -

TABLA 4-3 (cont.)

Ni(II)	- -	- -	marrón claro (1:50.000)	marrón claro	marrón claro
Ce(IV)	amarillo naranja (1:20.000)	naranja (1:1.250.000)	marrón (1:1.250.000)	marrón oscuro (1:1.250.000)	marrón fuerte (1:1.250.000)
Sr(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Ba(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Mg(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Li(I)	- -	- -	- -	- -	- -
Rb(I)	- -	- -	- -	- -	- -
Cs(I)	- -	- -	- -	amarillenta	amarillenta
Y(III)	- -	- -	- -	- -	- -
In(III)	- -	amarillenta	t. amarillenta	- -	- -
Ga(III)	- -	- -	- -	- -	- -
Rh(III)	- -	amarilla (1:10 <sup>6</sup> )	amarilla (1:10 <sup>6</sup> )	amarilla (1:10 <sup>6</sup> )	- -
Ce(III)	- -	rosa pálido	marrón	pp. marrón	marrón



#### 4.2.- REACCIONABILIDAD DEL ACIDO 3-BROMOBENZOHIDROXAMICO.

Los blancos correspondientes al ácido 3BrBHA tanto en disolución acuosa como extraído con la resina producen disoluciones incoloras en todos los medios ensayados y en ningún caso se produce extracción de las disoluciones en benceno solo.

En las tablas 4-4 y 4-5 se reúnen los resultados obtenidos en el estudio de la reaccionabilidad colorimétrica y extracto-colorimétrica respectivamente, así como las sensibilidades de las reacciones correspondientes.

A continuación pasamos a ver las reacciones mas destacables que origina el 3BrBHA con los iones ensayados.

- Plomo (II): Al añadir el reactivo sobre la disolución de Pb(II) se forma un precipitado blanco (medio neutro) que en medio  $\text{HNO}_3$  persiste y en medio acético se disuelve casi del todo. En medio amoniacal se produce un precipitado blanco muy voluminoso y en medio básico fuerte queda una disolución incolora. Se extraen disoluciones incoloras salvo en medio básico fuerte donde se forma una disolución blanco sucio.

- Plata(I): En disolución acuosa se produce turbidez grisácea en medio neutro, disolución verdosa en medio amoniacal y disolución gris con precipitado negro en medio basico fuerte. Son reacciones lentas y la mayor sensibilidad se da en medio amoniacal (pD = 5,3). No se observa extracción de los productos formados salvo en medio básico fuerte en donde se observa una disolución ligeramente verdosa (pD = 3,7).

- Mercurio(I): Solo produce turbidez amarilla en medio acuoso (pD = 4) y no se observa extracción en ningún medio.



-Talio(III): Tanto en fase acuosa como en extracción solo se produce disolución amarilla en medio básico fuerte, con una sensibilidad muy pequeña ( $pD = 4,3$ ).

-Cadmio(II): Produce un precipitado blanco muy voluminoso en todos los medios y se extrae un precipitado blanco en medio amoniacal.

-Volframio(VI): Produce disolución amarillo-pálido en medio ácido fuerte y turbidez blanca en medio acético, dando disoluciones incoloras en el resto. No se produce extracción en ningún medio.

-Uranio(VI): Se producen disoluciones amarillo-pálido ( $pH = 5-13$ ). En medio ácido fuerte no se produce reacción. Se extraen disoluciones amarillo fuerte en medio ácido débil y neutro y disolución naranja en medio básico. La sensibilidad en medio acuoso es máxima en medio neutro ( $pD = 5$ ), mientras que en el proceso de extracción lo es en medio básico fuerte ( $pD = 5,3$ ).

-Vanadio(V): Se produce reacción en todo el rango de  $pH$ ; así, en medio ácido da precipitado violeta, en medio neutro disolución marrón-grisácea, en medio amoniacal disolución ligeramente amarillenta y en medio básico fuerte disolución amarilla muy pálida. La sensibilidad máxima se da en medio ácido débil ( $pD = 5,4$ ). La extracción incrementa notablemente la sensibilidad de las reacciones, produciendo disolución violeta oscuro en medio ácido, marrón oscuro en medio neutro y amoniacal y disolución amarillo muy pálido en medio básico fuerte, presentando la sensibilidad más elevada en medio ácido fuerte ( $pD = 6,2$ ).

-Cobre(II): En medio ácido se produce precipitado blanco y en medio neutro y amoniacal precipitado verde. Sólo se extrae una disolución verdosa en medio básico ( $pD = 4,7$ ).



La sensibilidad máxima en medio acuoso se da a pH amoniacal (pD=5,4).

-Molibdeno(VI): En disolución acuosa se produce color amarillo en todos los medios excepto en básico fuerte que da disoluciones incoloras. La sensibilidad más alta se da en medio ácido y va disminuyendo al aumentar el pH (pD=5,7). Se extraen disoluciones también amarillas y la sensibilidad más alta se da igualmente en medio ácido (pD= 5,7).

-Hierro(III): Produce reacción en todos los medios: disolución cereza (ácido fuerte), precipitado marrón (medio acético), disolución rojo-naranja con precipitado naranja mas intenso (medio amoniacal) y disolución naranja con algo de precipitado (medio básico fuerte). La sensibilidad mas alta (pD=6,04) se da entre pH 5 y 9.

-Hierro(II): En medio ácido fuerte origina disolución violeta, en medio acético precipitado naranja, precipitado marrón en medio neutro y amoniacal y precipitado verde en medio básico fuerte. La sensibilidad es máxima (pD= 5,7) entre pH 1 y 7. En la extracción se produce disolución naranja claro en medio ácido fuerte con una sensibilidad igual que en disolución acuosa. En medio acético se extrae una disolución rojo vinoso , en medio neutro y amoniacal disolución marrón rojizo y disolución rojo vinoso en medio básico fuerte, con una sensibilidad mucho mas elevada que en disolución acuosa (pD= 6).



-Cobalto(II): No se produce reacción en medio ácido, se forma precipitado rosa en medio neutro, turbidez azul claro en medio amoniacal y disolución verde con precipitado en medio básico fuerte (pD=5,7). Se extrae disolución marrón claro en medio neutro y disolución verde seco en medio básico siendo la sensibilidad más alta en este medio (pD=6,1).

-Cerio(IV): Al añadir el reactivo sobre el catión desaparece el color amarillo de éste y origina precipitado blanco en medio neutro y amoniacal y precipitado marrón gelatinoso en medio básico fuerte. La sensibilidad mas alta se da en medio neutro y básico fuerte (pD= 5,4).

Cuando se extraen estas disoluciones sólo se produce reacción en medio básico (disolución marrón) cuya sensibilidad es mayor que en medio homogéneo (pD=5,5).

-Niquel(II): Sólo produce reacción en medio neutro y básico, pero de todas formas se trata de turbidez. Se extrae disolución verde claro en medio neutro, amarillo-verdosa en medio amoniacal y disolución amarilla en medio básico fuerte con una sensibilidad mayor en medio amoniacal (pD=5,7).

-Rodio(VI): Produce disoluciones de color salmón practicamente igual que sus blancos respectivos (pH= 1-9) y disolución amarilla en medio básico fuerte. La sensibilidad es idéntica en todo el rango de pH (pD= 4,7). En la extracción se obtiene disolución incolora en medios ácido y básico fuertes y disoluciones amarillas en el resto, con una sensibilidad (pD) en medio neutro igual a 5,4.

-Manganeso(II): Sólo se produce reacción en medio neutro y básico, siendo la sensibilidad más alta en medio amoniacal (pD=6), cuya reacción es lenta (disolución rosa-salmón). Se extrae con color rosado en medio neutro,



rojo-vinoso en medio amoniacoal y disolución marrón-rojiza con precipitado en medio básico fuerte, siendo la sensibilidad (pD=6) máxima en medio neutro y amoniacoal.

-Titanio(IV): En medio homogéneo origina precipitado amarillo en todo el rango de pH ensayado, salvo en medio básico fuerte, en donde aparece una turbidez amarilla pálida de baja sensibilidad. Esta es máxima en medio acético y neutro (pD=6,04). Se extraen disoluciones amarillas con precipitado en algunos casos y, al igual que en medio homogéneo, la sensibilidad mayor se presenta en medio acético (pD=6,04), siendo éste menor en medios ácido y básico fuertes (pD=5,7).

-Cromo(III): Con este catión se forma disolución verdosa en medio acético. Es poco sensible (pD=5 en medio neutro).

Se extraen disoluciones amarillentas en medio acético y disolución amarillo claro en medio básico fuerte (pD=5).

De los resultados encontrados podemos sacar las siguientes conclusiones:

- 1) No se observa reacción en medio homogéneo en todo el rango de pH ensayado con los siguientes iones: Tl(I), W(VI), As(III), As(V), Sb(III), Sn(II), Sn(IV), Al(III), Zr(IV), Be(II), Sr(II), Ba(II), Li(I), Rb(I), Cs(I), Y(III), K(I) y Ga(III).
- 2) No se observa reacción en la extracción con disolución bencénica de Adogén, en todo el rango de pH ensayado, con los iones: Ag(I), Hg(I), Pd(II), Cd(II), As(III), As(V), Sb(III), Sn(II), Sn(IV), La(III), Zr(IV), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mg(II), Li(I), Rb(I), Cs(I), K(I), In(III) y



Ga(III).

- 3) Se produce reacción en medio ácido fuerte con los iones: Pb(II), Cd(II), Mo(VI), Fe(III), Fe(II), Ti(IV), V(V), Co(II), Mg(II), Rh(III), Ce(III) y Ce(IV) en medio homogéneo.  
Se produce reacción extracto-colorimétrica con los mismos iones excepto Pb(II), Cd(II), Co(II), Mg(II), Ce(III) y Ce(IV).
- 4) Se produce reacción en medio ácido débil y en medio homogéneo con los siguientes iones: Bi(III), Pd(II), Cd(II), Sb(III), Sn(II), Sn(IV), Mo(VI), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ti(IV), U(VI), La(III), V(V), In(III), Ga(III), Rh(III) y Ce(IV).  
Los iones que producen reacción extracto-colorimétrica son los mismos excepto Cd(II), Sb(III), Sn(II), Sn(IV), La(III), In(III) y Ga(III). Hay que añadir en cambio el As(V).
- 5) Producen reacción en medio neutro y homogéneo los iones Ag(I), Pb(II), Bi(III), Cu(II), Cd(II), Au(III), Mo(VI), Fe(II), Fe(III), Ti(IV), U(VI), La(III), V(V), Co(II), Mn(II), Ni(II), Ca(II), Mg(II), In(III), Ga(III), Rh(III) y Ce(IV).  
Mediante la extracción se observa reacción con los mismos iones excepto Ag(I), Pb(II), Cu(II), Cd(II), La(III), Ca(II), Ga(III), Mg(II), In(III). Hay que sumar Ce(III) y Pd(II) que sí producen reacción.
- 6) Se produce reacción en medio amoniacal y en fase acuosa, con los siguientes iones: Ag(I), Hg<sub>2</sub>(II), Pb(II), Bi(III), Cu(II), Cd(II), Mo(VI), Fe(II), Fe(III), Ti(IV), U(VI), La(III), Zr(IV), V(V), Co(II), Zn(II), Mn(II), Ni(II), Ca(II), Mg(II), In(III), Rh(III), Ce(III) y Ce(IV).



Se produce reacción extracto-colorimétrica con los mismos iones salvo Ag(I), Pb(II), Hg(I), La(III), Zr(IV), Be(II), Zn(II), In(III) y Mg(II).

- 7) Produce reacción en medio básico fuerte y en fase acuosa los iones: Ag(I), Tl(I), Cu(II), Cd(II), Au(III), Fe(II), Fe(III), Ti(IV), U(VI), La(III), Co(II), Mn(II), Ni(II), Ce(III) y Ce(IV).

Se produce extracción con los mismos iones excepto con Cd(II), Au(III) y La(II) donde no hay reacción y si la hay con Pb(II), Al(III), Cr(III) y Zr(IV), aunque con la mayoría de estos iones la reacción es casi imperceptible.

Con este ácido y tal como ocurre con el 5BrSHA, la selectividad es mayor en medio ácido, siendo en medio neutro y acético donde existe una reaccionabilidad más alta.

Normalmente la reaccionabilidad disminuye con la extracción, es decir, aumenta la selectividad y la sensibilidad en algunos casos aumenta con ésta, tal como le ocurre al Fe(III) que aumenta su pD en medio básico fuerte desde 5,4 hasta 6,3; o el Ti(IV) en el mismo medio, que sufre un incremento de pD desde 4,6 hasta 5,7.

TABLA 4-4

Reaccionabilidad colorimétrica del ácido 3Br BHA

Cación	Medios utilizados				
	HCl	HAc	H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> OH	NaOH
Ag(I)	--	--	pp grisáceo (1:10.000)	verdosa (1:200.000)	gris con pp negro (1:100.000)
Pb(II)	pp blanco	--	pp blanco	pp blanco	--
Hg(I)	--	--	--	amarillo turbio	--
Tl(I)	--	--	--	--	--
Tl(III)	--	--	--	--	amarillenta (1:20.000)
Bi(III)	--	pp blanco coloidal	pp blanco coloidal	pp blanco coloidal	--
W(VI)	--	--	--	--	--
Cu(II)	--	--	pp verde (1:50.000)	pp verde claro (1:250.000)	celeste (1:20.000)
Pd(II)	--	rosa (1:10.000)	ligera decoloración	--	--
Cd(II)	pp blanco muy fino (1:10.000)	pp blanco (1:20.000)	pp blanco (1:20.000)	pp blanco (1:20.000)	pp blanco coloidal (1:10.000)
As(III)	--	--	--	--	--
As(V)	--	--	--	--	--
Sb(III)	--	--	--	--	--
Sn(II)	--	--	--	--	--



TABLA 4-4 (Cont.)

Sn(IV)	- -	- -	- -	- -	- -
Mo(VI)	pp amarillo (1:500.000)	pp amarillo (1:500.000)	amarilla algo turbia (1:100.000)	amarilla pálido (1:100.000)	- -
Au(III)	- -	- -	t. amarillo	- -	gris oscuro
Fe(II)	rosa violeta (1:500.000)	pp naranja (1:200000)pp nar. (1:500000)color	pp marrón 1:50000 pp 1:500000 color mar.	pp marrón 1:10000 pp 1:200000 disolu.	pp verde 1:10000 pp 1:100000 disol
Fe(III)	rojo cereza (1:1.000.000)	marrón naranja (1:1.100.000)	pp marrón dis. (1:1.100.000)	rojo anaranjado (1:1.100.000)	naranja con pp (1:500.000)
Al(III)	- -	- -	- -	- -	- -
Cr(III)	- -	verdosa (1:33.000)	- -	- -	- -
Ti(IV)	pp amarillo (1:500.000)	pp amarillo (1:1.100.000)	pp amarillo (1:1.100.000)	pp amarillo (1:10 <sup>6</sup> )	t. amar. pálido (1:40.000)
U(VI)	- -	t. blanca (1:20.000)	t. amarilla (1:100.000)	t. amarilla (1:66.000)	amarilla muy pálido (1:15.000)
La(III)	- -	pp blanco gelatinoso	pp blanco	turbidez	pp blanco gelatinoso
Zr(IV)	turbidez (1:10.000)	- -	- -	- -	- -
Be(II)	- -	- -	- -	- -	- -
V(V)	pp morado (1:200.000)	pp morado (1:250.000)	pp marrón grisáceo (1:50.000)	amarillo pálido (1:10.000)	- -
Co(II)	- -	- -	pp rosa (1:100.000)	t. celeste (1:100.000)	verde con pp (1:500.000)

TABLA 4-4 (Cont.)

Zn(II)	- -	- -	- -	pp blanco (1:5.000)	- -
Mn(II)	- -	- -	pp blanco rosaceo 1:66.000 (pp) 1:500.000 color	rosa salmón (1:10 <sup>6</sup> )	marrón claro (1:250.000)
Ni(II)	- -	- -	turbidez (1:250.000)	t. azulado (1:100.000)	verdosa con pp (1:66.000)
Ca(II)	- -	- -	pp blanco (1:50.000)	pp blanco (1:50.000)	- -
Sr(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Ba(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Mg(II)	pp blanco	ligera turbidez	t	t	ligera t
Li(I)	- -	- -	- -	- -	- -
Rb(I)	- -	- -	- -	- -	- -
Cs(I)	- -	- -	- -	- -	- -
K(I)	- -	- -	- -	- -	- -
Y(III)	- -	- -	- -	- -	- -
In(III)	- -	pp blanco gelatinoso	t	pp blanco gelatinoso	- -
Ga(III)	- -	t	t	- -	- -
Rh(III)	- -	pp rosa salmón (1:250.000)	pp rosa salmón (1:250.000)	pp rosa salmón (1:250.000)	- -
Ce(III)	pp blanco (1:250.000)	- -	- -	pp blanco (1:500.000)	pp naranja (1:1.000.000)
Ce(IV)	ligera turbidez (1:20.000)	- -	pp blanco (1:250.000)	pp blanco gelatinoso (1:66.000)	pp mar gelatin. (1:250.000)



TABLA 4-5.

Reaccionabilidad extracto-colorimétrica del ácido 3Br BHA

Cación	Medios utilizados				
	HCl	HAc	H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> OH	NaOH
Ag(I)	- -	- -	- -	- -	verde (1:5.000)
Pb(II)	- -	- -	- -	- -	blanco sucio
Hg <sub>2</sub> (II)	- -	- -	- -	- -	- -
Tl(I)	- -	pp blanco	- -	- -	- -
Tl(III)	- -	- -	- -	- -	amarillo pálido (1:25.000)
Bi(III)	- -	- -	turbidez	turbidez	- -
W(VI)	- -	- -	- -	- -	- -
Cu(II)	- -	- -	- -	verdosa (1:50.000)	pardo-verdosa (1:40.000)
Pd(II)	- -	t. amarillenta	amarilla turbia	- -	- -
Cd(II)	- -	- -	- -	pp blanco (1:20.000)	- -
As(III)	- -	- -	- -	- -	- -
As(V)	- -	pp blanco	- -	- -	- -
Sb(III)	- -	- -	- -	- -	- -

TABLA 4-5 (Cont.)

Sn(II)	--	--	--	--	--
Sn(IV)	--	--	--	--	--
Mo(VI)	amarillo pálido (1:500.000)	amarilla turbia (1:500.000)	amarilla (1:250.000)	amarillenta amarilla (1:100.000)	amarillo --
Au(III)	--	--	--	--	--
Fe(II)	naranja claro (1:500.000)	rojo vinoso (1:50.000)	marron rojizo (1:330.000)	marrón rojizo (1:200.000)	rojo vinoso (1:1000000)
Fe(III)	rojo anaranjado (1:5.10 <sup>6</sup> )	naranja (1:1.100.000)	rojo naranja (1:1.250.000)	naranja (1:1.250.000)	rojo anaranjado (1:1.250.000)
Al(III)	--	--	pp crudo	--	amarillenta
Cr(III)	--	amarillenta (1:33.000)	--	--	dis. amarilla clara(1:100.000)
Ti(IV)	amarilla (1:500.000)	amarilla (1:1.100.000)	pp amarillento (1:10 <sup>6</sup> )	amarillo fuerte (1:500.000)	amarilla
U(VI)	--	amarillo fuerte pp (1:20.000) (pp)	amarilla (1:100.000)	marrón-naranja (1:100.000)	marrón (1:200.000)
La(III)	--	--	--	--	--
Zr(IV)	--	--	blanco sucio	--	blanco sucio
V(V)	morado oscuro (1:1.650.000)	marrón oscuro (1:500.000)	marrón oscuro (1:10 <sup>6</sup> )	marrón oscuro (1:500.000)	amar. pálido (1:6.600)
Be(II)	--	--	--	--	--
Co(II)	--	--	marrón claro (1:100.000)	verde seco (1:1.250.000)	verde seco (1:1.250.000)



TABLA 4.5 (Cont.)

Zn(II)	--	--	--	--	--
Mn(II)	--	--	marrón (1:1.100.000)	marrón violáceo (1:10 <sup>6</sup> )	marrón rojizo (1:500000)
Ni(II)	--	--	verde claro (1:66.000)	amarillo-verdoso (1:500.000)	amarilla con pp (1:330.000)
Ca(II)	--	--	--	--	--
Sr(II)	--	--	--	--	--
Ba(II)	--	--	--	--	--
Mg(II)	--	--	--	--	--
Li(I)	--	--	--	--	--
Rb(I)	--	--	--	--	--
Cs(I)	--	--	--	--	--
K(I)	--	--	--	--	--
Y(III)	--	--	--	--	--
In(III)	--	--	--	--	--
Ga(III)	--	--	--	--	--
Rh(III)	-- (1:20.000)	turbidez (1:250.000)	amarilla (1:66.000)	amarilla	--
Ce(III)	--	--	rosa salmón (1:500.000)	marrón claro (1:500.000)	rojo oscuro (1:500.000)
Ce(IV)	--	--	--	marrón (1:330.000)	marrón intenso (1:330.000)

#### 4.3.- REACCIONABILIDAD DEL ACIDO 5-NITROSALICILHIDROXAMICO.

Los blancos correspondientes al ácido  $5\text{NO}_2\text{SHA}$  en disolución acuosa producen disolución incolora en medio ácido fuerte y disoluciones amarillas que se tornan naranja fuerte a medida que aumenta el pH.

Cuando se extraen estas disoluciones se produce una intensificación del color, llegando a mostrar el extracto coloración ligeramente amarillenta para medio ácido fuerte de la fase acuosa.

Es por esta razón que con todos los cationes ensayados se produce color amarillo o naranja con este ácido y a veces es muy difícil distinguir si hay reacción o no cuando nos encontramos a un pH superior a 3.

En ningún caso se produce extracción de los productos de reacción en benceno sólo.

En las tablas 4-6 y 4-7 se resumen los resultados obtenidos en el estudio de la reaccionabilidad en disolución acuosa y mediante la extracción con Adogén-benceno, así como la sensibilidad de las correspondientes reacciones.

A continuación pasamos a ver las reacciones más significativas que se han observado:

- Hierro(III). En las reacciones que se originan con este catión hay que destacar dos aspectos:

- 1) Se producen reacciones poco sensibles.
- 2) La extracción no aumenta dicha sensibilidad.

En medio homogéneo se produce disolución violeta oscuro en medio HCl, marrón violeta en medio acético, precipitado marrón naranja en medio neutro, disolución pardo



rojizo en medio amoniacoal y disolución naranja en medio básico fuerte; la sensibilidad mayor se da en medio ácido (pD = 5.7).

Cuando se extraen estas disoluciones se forman disoluciones rojo vinoso (HCl), marrón (AcH), marrón rojizo (neutro y  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) y disolución naranja (NaOH), siendo la sensibilidad igual que en medio homogéneo.

- Cobre (II). Se producen disoluciones de color verde, en algunos casos con turbidez. La sensibilidad máxima se da en medio ácido fuerte (pD = 5.7).

Se extraen disoluciones también de color verde con una sensibilidad en medio ácido fuerte menor que en disolución acuosa (pD = 5.7).

- Vanadio (V). En medio ácido fuerte se produce precipitado violeta oscuro y en medio acético disolución del mismo color. En los medios restantes no hay variación con respecto a los patrones que contienen sólo el ácido hidroxámico; la sensibilidad mayor se da en medio HCl (pD = 5.7).

Cuando se extraen las disoluciones acuosas obtenemos una disolución violeta oscuro (HCl), disolución verde casi negro (HAc) y disolución verde muy oscuro en medio neutro (pD = 5.9); la sensibilidad mayor se da en medio ácido fuerte (pD = 7).

- Cobalto (II). En disolución acuosa se produce reacción en medio neutro (disolución marrón naranja) en medio amoniacoal (disolución marrón naranja) y en medio básico fuerte (disolución rojo vinoso), siendo en este último medio donde la sensibilidad es mayor (pD = 5).



Se extraen disoluciones de color marrón oscuro en medio neutro y básico, aunque también se produce reacción en medio ácido fuerte (pD = 4.3).

La mayor sensibilidad se produce en medio básico fuerte (pD = 5.3).

- Paladio (II). Se produce reacción apreciable sólo en medio ácido fuerte (disolución naranja pálido; pD = 5). Se extrae disolución naranja (pD = 5).

- Hierro (II). Se producen reacciones más sensibles que las estudiadas con el catión Fe(III). Disolución rosa pálido (HCl, pD = 6), precipitado pardo rojizo (HAc) disolución marrón rojizo (neutro y  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) y precipitado marrón naranja (NaOH).

Se extraen disoluciones de color naranja en medio ácido y básicos fuertes y disoluciones rojo vinoso oscuro en el resto, siendo la sensibilidad más alta en medio ácido fuerte (pD = 6.04).

- Uranio (VI). Sólo se produce reacción apreciable en medio ácido débil (pD = 4.3) originando disolución amarillo-naranja que al extraerse da color naranja (pD = 4.3).

- Titanio (IV). Origina precipitado amarillo en disolución acuosa en medio ácido siendo pD = 6.4.

Se extraen disoluciones amarillas en medio ácido también siendo la sensibilidad más alta en medio HCl (pD = 6.6).

- Manganeso (II). Se produce reacción en medio básico, color marrón ( $\text{NH}_3$ ) y naranja con precipitado marrón



(pD= 5).

En medio amoniacal se extrae disolución anaranjada (pD= 5), pero en medio básico fuerte no se extrae, originando el mismo color que el blanco.

De los resultados obtenidos en el estudio de la reaccionabilidad colorimétrica y extracto-colorimétrica del ácido  $5NO_2SHA$  frente a los iones inorgánicos ensayados podemos concluir lo siguiente:

- 1) No se observa reacción en fase acuosa en todo el rango de pH ensayado con los iones: Tl(III), Bi(III), As(III), As(V), Sb(III), Sn(II), Sn(IV), La(III), Be(II), Zn(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mg(II), Li(I), Rb(I), Cs(I), K(I), Ga(III) y Rh(III).
- 2) No se observa reacción en la extracción con Adogén 464 en todo el rango de pH ensayo con los iones: Ag(I), Pb(II), Pb(II), W(VI), As(III), As(V), Sb(III), Sn(II), Zr(IV), Zn(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mg(II), Li(I), Rb(I), Cs(I), K(I), Y(III), Ga(III) y Rh(III).
- 3) Originan reacción en medio ácido fuerte los iones: W(VI), Cu(II), Pd(II), Mo(VI), Fe(II), Cr(III), Ti(IV), Zr(IV), V(V) y Ce(IV).  
En fase orgánica producen reacción: Cu(II), Pd(II), Sn(IV), Mo(VI), Fe(II), Fe(III), Ti(IV), V(V), Co(II) y Ce(IV).
- 4) Se observa reacción en medio ácido débil con los



iones: Pb(II), Hg(I), Tl(I), Cu(II), Cd(II), Mo(VI), Fe(II), Fe(III), Ti(IV), U(VI), V(V), Y(III), In(III) y Ce(IV).

En extracción producen reacción los mismos iones menos Pb(II), Tl(I), Cu(II), Cd(II), Mo(VI) e Y(III).

- 5) Producen reacción en medio neutro los iones: Pb(II), Hg(I), Tl(I), Cu(II), Cd(II), Fe(II), Fe(III), Al(III), U(VI), Co(II), Y(III) y Ce(IV).

Al extraer en este medio se produce reacción con los iones Bi(III), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ti(IV), U(VI), La(III), V(V), Co(II), Mn(II), Ni(II), Y(III), In(III) y Ce(IV).

- 6) Se observa reacción en medio básico débil con los siguientes iones: Pb(II), Tl(I), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Al(III), U(VI), La(III), Co(II), Mn(II), Ni(II), In(III) y Ce(IV).

Extrayendo, se observa reacción con los iones: Bi(III), Cu(II), Cd(II), Fe(II), Fe(III), Ti(IV), U(VI), La(III), Co(II), Mn(II), Ni(II), In(III) y Ce(IV).

- 7) En medio básico fuerte originan reacción los iones: Ag(I), Hg(I), Tl(I), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Cr(III), V(V), Co(II), Mn(II), Ni(II) y Ce(IV).

La extracción muestra reacción con los iones: Hg(I), Bi(III), Cu(II), Cd(II), As(III), Fe(II), Fe(III), U(VI), Co(II), Ni(II), In(III) y Ce(IV).

En general el ácido  $5\text{NO}_2\text{SHA}$  muestra mayor selectividad que los anteriores y en medio neutro el número de iones que producen reacción es similar al de los demás



medios. La extracción, en general, no muestra un notable incremento de la selectividad del reactivo, pero sí produce incrementos en la sensibilidad muy notables a veces (véase por ejemplo la reacción con V(V) en medio HCl).

TABLA 4-6

Reaccionabilidad colorimétrica del ácido 5 NO<sub>2</sub>SHA

Cación	Medios utilizados				
	HCl	HAc	H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> OH	NaOH
Ag(I)	- -	- -	- -	- -	d verde seco con pp
Pb(II)	- -	pp amarillo	pp amarillo	t naranja	- - "
Hg(I)	- -	amarillo pálido	amarillo verdoso	- -	d verde seco
Tl(I)	- -	amarillo pálido	naranja	d naranja	d naranja
Tl(III)	- -	- -	- -	- -	- -
Bi(III)	- -	- -	- -	- -	- -
W(VI)	t amarillo pálido	- -	- -	- -	- -
Cu(II)	d verde (1:500.000)	t verde (1:20.000)	t verde (1:20.000)	t verdosa (1:10.000)	t verdosa (1:10.000)
Pd(II)	naranja palido (1:100.000)	- -	- -	- -	- -
Cd(II)	- -	amarilla pálido	amar. limón	- -	- -
As(III)	- -	- -	- -	- -	- -
As(V)	- -	- -	- -	- -	- -
Sb(III)	- -	- -	- -	- -	- -
Sn(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Sn(IV)	- -	- -	- -	- -	- -



TABLA 4-6 (Cont.)

Mo(VI)	amarilla (1:200.000)	amarilla tuerte (1:330.000)	- -	- -	- -
Au(III)	- -	- -	- -	- -	- -
Fe(II)	rosa pálido (1:10 <sup>6</sup> )	pp pardo rojizo (1:500.000)	marrón rojizo (1:500.000)	marrón rojizo (1:330.000)	pp marrón-naranja (1:100.000)
Fe(III)	violeta oscuro (1:500.000)	marron violeta (1:500.000)	pp marrón-naranja (1:330.000)	pardo rojizo (1:200.000)	naranja (1:50.000) <sup>2</sup>
Al(III)	- -	- -	t. amarillo (1:20.000)	t amarilla (1:20.000)	- -
Cr(III)	azulado	- -	- -	- -	naranja marrón
Ti(IV)	pp amarillo (1:2.500.000)	pp amarillo (1:400.000)	- -	- -	- -
U(VI)	- -	amar. naranja (1:20.000)	naranja (1:100.000)	naranja (1:100.000)	naranja (1:100.000)
La(III)	- -	- -	- -	- -	- -
Zr(IV)	amar. pálido	- -	- -	- -	- -
V(V)	pp violeta oscuro (1:500.000)	violeta oscuro (1:250.000)	- -	- -	- -
Be(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Co(II)	- -	- -	marron naranja (1:66.000)	marrón naranja (1:66.000)	rojo vinoso (1:100.000)
Zn(II)	- -	- -	- -	- -	- -

TABLA 4-6 (Cont.)

Mn(II)	--	--	--	marrón (1:66.000)	nar. con pp marrón (1:100.000)
Ni(II)	--	--	--	marrón naranja (1:100.000)	naranja con pp (1:100.000)
Ca(II)	--	--	--	--	--
Sr(II)	--	--	--	--	--
Ba(II)	--	--	--	--	--
Mg(II)	--	--	--	--	--
Li(I)	--	--	--	--	--
Rb(I)	--	--	--	--	--
Cs(I)	--	--	--	--	--
K(I)	--	--	--	--	--
Y(III)	--	pp amarillo	pp amarillo	--	--
In(III)	--	t amar. verdosa	--	t. amar. fuerte	--
Ga(III)	--	--	--	--	--
Rh(III)	--	--	--	--	--
Ce(IV)	pp blanco (1:50.000)	t amar. canario (1:50.000)	d amarillo (1:100.000)	pp amarillo (1:10.000)	pp naranja (1:20.000)



TABLA 4-7

Reaccionabilidad extracto-colorimétrica del ácido.  $5\text{NO}_2\text{SHA}$

Cación	Medios utilizados				
	HCl	HAc	H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> OH	NaOH
Ag(I)	- -	- -	- -	- -	- -
Pb(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Hg(I)	- -	- -	- -	- -	amarillo-verdoso
Tl(I)	- -	- -	- -	- -	- -
Bi(III)	- -	- -	- -	- -	amarillo pardo
W(VI)	- -	- -	- -	- -	- -
Cu(II)	verde (1:250.000)	verde (1:50.000)	verde (1:25.000)	verde (1:20.000)	verde 20.000)
Pd(II)	naranja (1:100.000)	- -	- -	- -	- -
Cd(II)	- -	- -	- -	anaranjada	naranja
As(III)	- -	- -	- -	- -	naranja
As(V)	- -	- -	- -	- -	- -
Sb(III)	- -	- -	- -	- -	- -
Sn(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Sn(IV)	amarillo pálido	- -	- -	- -	- -



TABLA 4-7 (Cont.)

Mo(VI)	amarillo claro (1:3,3.10 <sup>-6</sup> )	--	--	--	--
Fe(II)	anaranjada (1:1.100.000)	rojo vinoso (1:500000)	rojo vinoso (1:500000)	rojo vinoso (1:500000)	marrón-naranja (1:500000)
Fe(III)	rojo vinoso (1:500.000)	marrón (1:500.000)	marrón rojizo (1:330.000)	marrón rojizo (1:200.000)	naranja (1:100.000)
Al(III)	--	--	--	--	--
Cr(III)	--	--	amarilla verdosa	--	--
Ti(IV)	amarilla (1:5.10 <sup>-6</sup> )	amarilla (1:200.000)	--	--	--
U(VI)	--	naranja (1:20.000)	anaranja (1:100.000)	naranja in- (1:200.000)	rojo anaranjado (1:200.000)
La(III)	--	--	--	--	--
Zr(IV)	--	--	--	--	--
V(V)	morado oscuro (1:107)	verde oscuro (1:500.000)	verde oscuro (1:500.000)	--	--
Be(II)	--	--	--	--	--
Co(II)	amarillo palido (1:20.000)	--	marrón oscuro (1:100.000)	marrón (1:100.000)	marrón oscuro (1:200.000)
Zn(II)	--	--	--	--	--
Mn(II)	--	--	pardo (1:40.000)	marrón (1:100.000)	--
Ni(II)	--	--	naranja	rojo naranja	rojo naranja



TABLA 4-7 (Cont.)

Ca(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Sr(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Ba(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Mg(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Li(I)	- -	- -	- -	- -	- -
Rb(I)	- -	- -	- -	- -	- -
Cs(I)	- -	- -	- -	- -	- -
K(I)	- -	- -	- -	- -	- -
Y(III)	- -	- -	- -	- -	- -
In(III)	- -	amarillo fuerte	amarillo fuerte	amarillo fuerte	amarillo fuerte
Ga(III)	- -	- -	- -	- -	- -
Rh(III)	- -	- -	- -	- -	- -
Ce(IV)	amarillo pardo (1:250.000)	marrón claro (1:50.000)	amarilla (1:100.000)	marrón naranja (1:100.000)	marrón naranja (1:10.000)



#### 4.4.- REACCIONABILIDAD DEL ACIDO 3 NO<sub>2</sub>BHA

Los blancos correspondientes al ácido 3NO<sub>2</sub>BHA extraído con Adogén' 464, producen disoluciones incoloras (fase orgánica) en medio ácido fuerte y débil, y disoluciones amarillo fuerte en los medios restantes.

El color que presentan los blancos en disolución acuosa es el mismo que en la extracción, aunque menos intenso.

En ningún caso se produce extracción de los productos de reacción en benceno sólo.

En las tablas 4-8 y 4-9 se reúnen los resultados del estudio de la reaccionabilidad colorimétrica y extracto-colorimétrica del ácido 3NO<sub>2</sub>BHA respectivamente, así como la sensibilidad en cada caso.

A continuación vemos las reacciones más sensibles, que tienen lugar:

- Volframio (VI). Se obtienen disoluciones incoloras en medio ácido, y en medio básico disoluciones amarillas igual que los patrones, luego, no se produce reacción. Cuando se extraen las disoluciones obtenemos disolución amarillo claro (HCl) y amarillo fuerte (HAc) con sensibilidades muy bajas (pD = 4).

- Cobre (II). En medio homogéneo se obtienen disoluciones incoloras en medio ácido fuerte; disoluciones verdosas con algo de precipitado blanco en medio acético y neutro; disolución verde manzana en medio amoniacal y básico fuerte; la sensibilidad mas alta se da en medio acético y referida al precipitado blanco (pD = 5). Sólo se extrae en medio básico con una sensibilidad no muy alta, pD = 4,7.



- Molibdeno (VI). Se producen disoluciones amarillas en todo el rango de pH ensayado siendo la sensibilidad mayor en medio ácido fuerte (pD = 5.4). Se extraen disoluciones también amarillas, en medio ácido con una sensibilidad, pD = 5,7.

- Hierro (III). En disolución acuosa se produce color violeta en medio ácido fuerte; marrón en medio acético; marrón violáceo en medio neutro; disolución marrón naranja en medio amoniacal y disolución naranja en medio básico fuerte. pD = 5 en medio ácido (máximo). Se extraen disoluciones de color naranja en todos los medios (pD = 5 en medio ácido).

- Hierro (II). Las reacciones que tienen lugar con este catión son más sensibles que las que se dan con el Fe(III). En medio homogéneo se produce disolución violeta en medio ácido fuerte, precipitado marrón rojizo (AcH), precipitado marrón mas claro (neutro y  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) y precipitado naranja (NaOH). La sensibilidad más alta se da en medio ácido y básico fuertes. Se extraen disoluciones rojo naranja (HCl), rojo vinoso (AcH), marrón rojizo (neutro), rojo vinoso ( $\text{NH}_4\text{OH}$  y NaOH); la sensibilidad mas elevada se produce en medio acético (pD = 6,3).

- Titanio (IV). Este catión origina reacciones de una sensibilidad no muy elevada, en comparación con la observada para los otros ácidos hidroxámicos con el mismo catión. En disolución auosa se forma turbidez amarilla o precipitado amarillo claro. El valor de pD más alto se da en medio acético ( 5.7) En la extracción ocurre prácticamente igual y la sensibilidad más alta se da también en medio acético (pD = 5.7).

- Uranio (VI). No se produce reacción en medio ácido fuerte y la disolución naranja pálido que se forma en medio



acético corresponde a la reacción mas sensible (pD = 5.3). Al extraer obtenemos disoluciones amarilla en medio acético y neutro, naranja oscuro en medio amoniacal y marrón en medio básico fuerte; la sensibilidad es mayor en acético (pD = 5,3).

- Vanadio (V). Se produce reacción en medio ácido y neutro dando disolución violeta a pH = 1,3 y disolución verde oliva (pH = 3-7); la reacción más sensible se da en medio acético (pD = 5,4). Se extraen disoluciones de color morado o violeta desde pH = 1-7 y disolución pardo rojizo en medio amoniacal. Con la extracción se incrementa mucho la sensibilidad de las reacciones, siendo la mayor en medio ácido fuerte (pD = 6,3). Es de señalar que en este medio, la sensibilidad en medio acuoso es la más pequeña (pD = 4) y cuando se extrae pasa a ser la mayor y con un margen notable con respecto a los otros medios.

- Zirconio (IV). Con este catión sólo se produce reacción apreciable en medio acuoso siendo la sensibilidad mayor la correspondiente al medio fuertemente básico (pD = 4,6).

- Manganeso (II). Se da reacción en medio neutro y básico, produciendo disolución amarilla (medio homogéneo) y disolución marrón cuando se extrae, con una sensibilidad mayor en medio fuerte y alcalino (pD = 5,7).

- Niquel (II). Con este catión se pone de manifiesto reacción colorimétrica cuando se trata de medio neutro y amoniacal, mientras que al extraer las disoluciones, se produce reacción en medio amoniacal y básico fuerte originando disolución naranja.

De los resultados obtenidos en el estudio de la reaccionabilidad colorimétrica y extracto-colorimétrica del



ácido  $3\text{NO}_2\text{BHA}$  frente a los iones inorgánicos ensayados podemos concluir lo siguiente:

- 1) No se observa reacción en medio homogéneo en todo el rango de pH ensayado con los iones: Pb(II), Tl(III), W(VI), Pd(II), As(III), As(V), Sn(II), La(III), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mg(II), Li(I), Rb(I), Cs(I), K(I), In(III) y Rh(III).
- 2) No se observa reacción en la extracción con Adogén 464 en todo el rango de pH ensayado con los iones: Ag(I), Hg(I), Tl(I), Pd(II), As(III), As(V), Sb(III), Sn(II), Sn(IV), La(III), Zr(IV), Zn(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mg(II), Li(I), Rb(I), Cs(I), Y(III), In(III), Ga(III) y Rh(III).
- 3) Se produce reacción en medio ácido fuerte con los iones: Mo(VI), Fe(II), Fe(III), Ti(IV) y V(V).  
En extracción se produce reacción con los iones: Tl(III), Bi(III), W(VI), Mo(VI), Fe(II), Fe(III), Ti(IV) y V(V).
- 4) Producen reacción en medio ácido débil los iones: Ag(I), Hg(I), Bi(III), Cu(II), Sb(III), Sn(IV), Mo(VI), Au(III), Fe(II), Fe(III), Ti(IV), U(VI), Zr(IV), V(V), Ga(III), Ce(III) y Ce(IV).  
Al extraer se observa reacción con los iones siguientes: Tl(III), Bi(III), W(VI), Mo(VI), Au(III), Fe(II), Fe(III), Al(III), Ti(IV), U(VI), V(V), Ce(III) y Ce(IV).
- 5) Se observa reacción en medio neutro, con los iones: Ag(I), Hg(I), Bi(III), Cu(II), Cd(II), Sb(III), Sn(IV), Mo(VI), Au(III), Fe(II), Fe(III), Al(III), Ti(IV), U(VI), Zr(IV), V(V), Zn(II), Mn(II), Ni(II), Y(III), Ga(III), Ce(III) y Ce(IV).



y al extraer, con los siguientes: Cu(II), Cd(II), Mo(VI), Fe(II), Fe(III), Ti(IV), U(VI), V(V), Mn(II), Ce(III) y Ce(IV).

- 6) Se produce reacción en medio básico débil, con los iones: Tl(I), Bi(III), Cu(II), Sn(IV), Mo(VI), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ti(IV), U(VI), Zr(IV), Bi(II), Co(II), Zn(II), Mn(II), Ni(II), Y(III), Ce(III) y Ce(IV). Mediante extracción, hay reacción con los iones: Cu(II), Cd(II), Fe(II), Fe(III), Ti(IV), U(VI), V(V), Bi(III), Co(II), Mn(II), Ni(II), Ce(III) y Ce(IV).
- 7) Reaccionan en medio básico fuerte los siguientes iones: Ag(I), Hg(I), Tl(I), Cu(II), Sn(IV), Au(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ti(IV), U(VI), Zr(IV), Be(II), Co(II), Zn(II), Mn(II), Y(III), Ce(III) y Ce(IV). Al extraer, se observa reacción con los iones: Pb(II), Cu(II), Cd(II), Au(III), Fe(II), Fe(III), Ti(IV), U(VI), Be(II), Co(II), Mn(II), Ni(II), Ce(III) y Ce(IV).

Nuevamente nos encontramos ante el caso de un ácido hidroxámico que presenta mayor selectividad en medio ácido fuerte: sólo reacciona con cinco iones, si bien la sensibilidad no es muy alta; los iones Fe(II) y Fe(III) son los que dan las reacciones más sensibles en estas condiciones. También en extracción existe mayor selectividad en medio ácido fuerte. En medio neutro es donde más reacciones se producen.

La extracción con Adogén 464 en benceno incrementa, en general, la selectividad respecto a la reaccionabilidad colorimétrica en todos los medios y en muchos casos aumenta la sensibilidad, a veces notablemente (ver por ejemplo el



caso del V(V) en medio HCl).

Las tablas 4-10 a 4-13 permiten comparar la reaccionabilidad colorimétrica y extractocolorimétrica de los cuatro ácidos hidroxámicos en estudio, respectivamente, con la de los ácidos benzohidroxámico y salicilhidroxámico, así como entre ellos mismos. Se observa en general, un comportamiento muy similar entre todos estos ácidos hidroxámicos, frente a los iones indicados en las tablas citadas, tanto en un medio acuoso como en la reaccionabilidad extracto-colorimétrica; a su vez, la extracción con disolución bencénica de Adogén 464, como anteriormente ya comentamos, conduce a un aumento de la selectividad de los cuatro reactivos que estudiamos, igual que ocurre en el mismo sentido sobre los ácidos benzohidroxámico y salicilhidroxámico. Este hecho parece ser general, pues coincide con lo encontrado por diversos autores para otros ácidos hidroxámicos (115, 116, 120, 121, 122, 145). Las sensibilidades encontradas tienen, en general, valores análogos a los correspondientes del ácido BHA y del SHA y vienen a ser del orden de los encontrados para otros hidroxámicos (145) tanto en la reaccionabilidad colorimétrica como extracto-colorimétrica.

Como es general, para otros hidroxámicos (115, 116, 120, 121, 122, 145) los ácidos 3BrBHA, 3NO<sub>2</sub>BHA, 5BrSHA y 5NO<sub>2</sub>SHA reaccionan todos con los iones Cu(II), Mo(VI), Fe(II), Fe(III), Co(II), Mn(II), V(V), U(VI), Ti(IV) y Ce(IV). El pD en casi todos los casos para estas reacciones es igual o superior a 5, tanto en disolución como en extracción.



TABLA 4-8

Reaccionabilidad colorimétrica del ácido  $3NO_2$  BHA

Ag(I)	- -	d. marrón claro (1:4.000)	d. marrón anaran. (1:66.000)	- -	pp gris oscuro (1:66.000)
Pb(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Hg (I)	- -	t amarilla	t blanca	- -	t verde amarillento
Tl(I)	decoloración	- -	- -	d amar. pálido	dis. amarilla
Tl(III)	- -	- -	- -	- -	- -
Bi(III)	- -	pp blanco (1:40.000)	d. amar. pálido (1:40.000)	t. amarillo (1:10.000)	- -
W(VI)	- -	- -	- -	- -	- -
Cu(II)	- -	pp blanco (1:100.000)	pp verdoso (1:40.000)	d verde manzana (1:40.000)	d verde manzana (1:40.000)
Pd(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Cd(II)	- -	- -	pp blanco	- -	- -
As(III)	- -	- -	- -	- -	- -
As(V)	- -	- -	- -	- -	- -
Sb(III)	- -	t blanco	t blanco	- -	- -
Sn(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Sn(IV)	- -	t blanco	t blanco	dis. amarillenta	dis. amarillenta
Mo(VI)	dis amarilla	dis amarilla	dis amarilla	dis amarilla	- -
Au(III)	- -	pp gris claro (r.lenta)	t anaranjada	- -	dis gris oscuro



TABLA 4-8 (Cont.)

Fe(II)	dis violeta (1:500.000)	pp marrón rojizo (1:2.000.000)	pp marrón (1:1.250.000)	pp marrón (1:1.250.000)	pp marrón (1:500.000)
Fe(III)	dis violeta (1:500.000)	dis marrón (1:500.000)	dis marrón violáceo (1:330.000)	dis marrón naranja (1:330.000)	dis naranja (1:330.000)
Al(III)	- -	- -	pp blanco (1:100.000)	- -	- -
Cr(III)	- -	- -	--	t verdosa (1:66.000)	d verde manzana (1:50.000)
Ti(IV)	t amarillo claro (1:200.000)	t amarilla (1:500.000)	t amarilla (1:400.000)	t amarilla (1:400.000)	pp amarillo claro (1:200.000)
U(VI)	- -	d naranja pálido (1:200.000)	dis amarilla (1:50.000)	dis naranja (1:66.000)	d amarillo pálido (1:50.000)
La(III)	- -	- -	- -	- -	- -
Zr(IV)	- -	pp blanco (1:10.000)	pp blanco (1:10.000)	dis amarilla (1:20.000)	dis amarilla (1:40.000)
V(V)	dis violeta (1:10.000)	d verde oliva (1:250.000)	d verde oliva (1:66.000)	- -	- -
Be(II)	- -	- -	- -	t amarilla (1:40.000)	dis amarilla (1:66.000)
Co(II)	- -	- -	- -	pp blanco-anaran. (1:66.000)	pp verde gelatinoso (1:66.000)
Zn(II)	- -	- -	t blanco	dis amarillo	dis amarilla

TABLA 4-8 (cont.)

Mn(II)	- -	- -	dis amarilla (1:500.000)	d amarilla con pp (1:500.000)	d amarilla con pp (1:330.000)
Ni(II)	- -	- -	pp blanco (1:33.000)	t amar.-verdoso (1:220.000)	- -
Ca(II)	- -	- -	dis amarilla	- -	- -
Sr(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Ba(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Mg(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Li(I)	- -	- -	- -	- -	- -
Rb(I)	- -	- -	- -	- -	- -
Cs(I)	- -	- -	- -	- -	- -
K(I)	- -	- -	- -	- -	- -
Y(III)	- -	- -	pp blanco	pp amarillo	pp amarillo
In(III)	- -	- -	- -	- -	- -
Ga(III)	- -	d ligera amarilla	t blanca	- -	- -
Rh(III)	- -	- -	- -	- -	- -
Ce(III)	- -	pp blanco	pp blanco	pp pardo rojizo	pp pardo rojizo
Ce(IV)	- -	pp blanco	pp blanco	pp blanco gelatinoso	pp naran. gelatin.



TABLA 4.9

Reaccionabilidad extracto-colorimétrica del ácido 3NO<sub>2</sub> BHA

Cación	Medios utilizados				
	HCl	HAc	H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> OH	NaOH
Ag(I)	--	--	--	--	--
Pb(II)	--	--	--	--	naranja (1:20.000)
Hg(I)	--	--	--	--	--
Tl(I)	--	--	--	--	--
Tl(III)	--	--	--	--	--
Bi(III)	blanco (1:4.000)	amarillo palido (1:40.000)	--	--	--
W(VI)	amarillo (1:10.000)	amarillo (1:10.000)	--	--	--
Cu(II)	--	--	naranja (1:40.000)	marrón naranja (1:50.000)	marrón oscuro (1:50.000)
Pd(II)	--	--	--	--	--
Cd(II)	--	--	amarillo claro	amar. fuerte	amarilla
As(III)	--	--	--	--	--
As(V)	--	--	--	--	--
Sb(III)	--	--	--	--	--
Sn(II)	--	--	--	--	--
Sn(IV)	--	--	--	--	--



TABLA 4-9 (cont.)

Mo(VI)	amarilla (1:500.000)	amarillo fuerte (1:500.000)	amarilla (:10.000)	- - - -	- - - -
Au(III)	- - - -	blanco sucio (1:10.000)	- - - -	- - - -	dis. parda (1:20.000)
Fe(II)	rojo naranja (1:500.000)	rojo vinoso (1:2.10 <sup>6</sup> )	marrón rojizo (1:250.000)	rojo vinoso (1:10 <sup>6</sup> )	rojo vinoso (1:10 <sup>6</sup> )
Fe(III)	naranja (1:500.000)	naranja (1:500.000)	naranja (1:250.000)	naranja (1:250.000)	naranja (1:330.000)
Al(III)	- -	amarilla (1:66.000)	- -	- -	- -
Cr(III)	- - - -	- - - -	- - - -	- - - -	marrón-naranja (1:100.000)
Ti(IV)	amarilla (1:100.000)	amarilla (1:500.000)	amarilla (1:50.000)	amarilla (1:50.000)	amarilla (1:50.000)
U(VI)	- - - -	amarilla (1:200.000)	amarilla (1:20.000)	naranja oscuro (1:100.000)	marrón (1:100.000)
La(III)	- -	- -	- -	- -	- -
Zr(IV)	- -	- -	- -	- -	- -
V(V)	morada (1:2.10 <sup>6</sup> )	morado (1:500.000)	morado (1:500.000)	pardo rojizo (1:250.000)	- - - -
Be(II)	- - - -	- - - -	- - - -	amarillo pálido (1:20.000)	amarillo pálido (1:20.000)
Co(II)	- -	- -	- -	anaranjada (1:200.000)	pardo amarillo (1:200.000)



TABLA 4-9 (Cont.)

Zn(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Mn(II)	- -	- -	marrón (1:200.000)	marrón (1:330.000)	marrón (1:500.000)
Ni(II)	- -	- -	- -	naranja (1:250.000)	anaranjada (1:100.000)
Ca(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Sr(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Ba(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Mg(II)	- -	- -	- -	- -	- -
Li(I)	- -	- -	- -	- -	- -
Rb(I)	- -	- -	- -	- -	- -
Cs(I)	- -	- -	- -	- -	- -
K(I)	- -	- -	- -	- -	- -
Y(III)	- -	- -	- -	- -	- -
In(III)	- -	- -	- -	- -	- -
Ga(III)	- -	- -	- -	- -	- -
Rh(III)	- -	- -	- -	- -	- -
Ce(III)	- -	amarillo palido	amarillo palido	pardo oscuro	pardo oscuro
Ce(IV)	- -	amarillenta	amarillenta	marrón	naranja y pardo



TABLA 4.10.

Comparación de la reaccionabilidad general colorimétrica de los ácidos BHA, 3BrBHA y 3NO<sub>2</sub>BHA

Cati6n	BHA			3BrBHA			3NO <sub>2</sub> BHA		
	pH	Color	pD	pH	Color	pD	pH	Color	pD
Ag(I)	9	gris	5,2	7-9	verdoso	5,3	9	pp gris	4,8
Pb(II)		--		7-9	pp blanco			--	
Hg(I)	7	pp amarillo	5,2	7-9	t amarilla	4,0	3-6	t amarilla	4,5
Tl(III)	7	amarillo	4,9	9	amarillo	4,3		--	
Bi(III)		--			pp blanco		3-6	pp blanco	4,6
Cu(II)	7	azul	5,8	7-9	pp verde	5,4	3-6	pp blanco	5,0
Cd(II)		--		7-9	pp blanco	4,3	7	pp blanco	4,3
Pd(II)		--		3-5	rosa	4,0		--	
Sn(II)		--			--			--	
Sb(III)		--			--		3-7	t blanca	
Mo(VI)	3-7	amarillo	4,6	3-6	pp amarillo	5,7	6	amarilla	5,4
Al(III)		--			--		7	pp blanco	5,0
Fe(III)	7	rojo violeta	6,4	6-8	marr6n-naranja	6,0	6	de marr6n a violeta	5,7
Fe(II)	7-9	rojo violeta	6,1	3	rosa violeta	5,7	3-6	pp marr6n	6,3
Cr(III)		--			verde	4,5	7-9	t verdosa	4,8
Co(II)	9	verde	5,5	7	pp rosa	5,0	9	pp verde	4,8
Ni(II)	7	rosado	4,3	7	t blanca	5,4	7	pp blanco	4,5
Mn(II)		rojo violeta	6,4	7-9	rosado	6,0	7-9	amarillo	5,7
Zn(II)		--		7-9	pp blanco	3,7	7	t blanca	
V(V)		naranja	5,2	3-6	pp violeta	5,4	3-6	verde	5,4
Be(II)		--			--		9	amarilla	4,8
U(VI)	7-9	amarillo	4,9	7	t amarilla	5,0	3-6	amarillo	5,3
Ti(IV)	7-9	pp amarillo	5,5	3-8	pp amarillo	6,0	3-6	t amarilla	5,7
Zr(IV)	3	pp blanco	4,0	3	t blanca	4,0	9	amarillo	4,6
In(III)		--		3-6	pp blanco			--	
W(VI)		--			--			--	
Ce(III)	7	pp blanco	5,8	9	pp naranja	6,0	3-8	pp blanco	
Ce(IV)	7	pp naranja	5,2	7	pp blanco	5,4	3	pp de blanco a naranja	
Y(III)	7-9	pp blanco	5,2		--		7	pp de blanco a amarillo	
Ca(II)	9	pp blanco	4,6	7-9	pp blanco	4,6		--	
Mg(II)		--		3	turbidez			--	
Sr(II)		--			--			--	
Rh(III)		--		3-9	pp rosa	5,4		--	
Ga(III)		--		3-8	t blanca		7	t blanca	
La(III)		--		3	pp blanco				

BHA: 6cido benzohidrox6mico; 3BrBHA: 6cido 3-Bromobenzohidrox6mico; 3NO<sub>2</sub>BHA: 6cido 3-Nitrobenzohidrox6mico.



TABLA 4-11

Comparación de la reaccionabilidad general colorimétrica de los ácidos SHA, 5BrSHA y 5NO<sub>2</sub>SHA

Cación	SHA			5BrSHA			5NO <sub>2</sub> SHA		
	pH	Color	pD	pH	Color	pD	pH	Color	pD
Ag(I)	3-7	gris	5,2	7	t gris		9	verde	
Pb(II)		--			--		3-7	pp amarillo	
Hg(II)	3	pp gris	4,9		--		7	amarillo verdoso	
Tl(III)	7-9	naranja	5,2		--			--	
Bi(III)		--			--			--	
Cu(II)	7-9	pp verde	5,8	9	verde	5,7	3	verde	5,7
Cd(II)	7	pp blanco	4,6	7	t blanca	4,0	3-7	amarillo	
Pd(II)	3-6	pp amarillo	5,8	9	amarillo	5,3	3	naranja	5,0
Sn(II)		--			--			--	
Sb(III)		--			--			--	
Mo(VI)	3	amarillo	4,9	3-6	amarillo	6,3	3-6	amarilla	5,5
Fe(III)	7	rojo violeta	6,4		de violeta a naranja	5,7	3	violeta	5,7
Fe(II)	3-6	pardo	6,4		de violeta a marrón	6,4	3	rosa	6,0
Cr(III)	7-9	verde	5,5	7-9	t verde	4,3	3	azul	
Co(II)	9	pardo	6,1	7	pp marrón	6,3	9	rojo vinoso	5,0
Ni(II)	9	amarillo	4,9	9	amarillo	5,5	9	marrón	5,0
Mn(II)	7-9	verde	5,8	7-9	amarillo-verdoso	5,3	9	naranja	5,0
Zn(II)	7	pp blanco	3,6	7	t blanca	4,0		--	
V(V)	3-6	violeta	6,1	7	violeta	6,0	3	violeta	5,7
U(VI)	7-9	naranja	5,2	7-9	naranja	5,7	7-9	naranja	5,0
Ti(IV)	3-7	naranja	6,1	3-8	pp amarillo	6,5	3-6	pp amarillo	5,6
Zr(IV)	3-6	pp blanco	4,3	9	amarillo	4,0	3	amarillo	
In(III)	7	pp blanco	3,6		--	3,6		amarillo	
W(VI)		--			--			--	
Ce(IV)	3-6	naranja	5,5	3	pp naranja	6,1	7	amarillo	5,0
Y(III)		--			--			--	
Ca(II)		--			--			--	
Mg(II)		--			--			--	
Sr(II)		--			--			--	
Rh(III)	7	naranja	4,9	3-9	pp amarillo	5,6		--	
Ga(III)	3-6	pp blanco	4,0	3-6	t blanca	4,0		--	
La(III)	7	pp blanco	4,9	7-9	t blanco			--	

SHA: ácido salicilhidroxámico; 5BrSHA: ácido 5-bromosalicilhidroxámico; 5NO<sub>2</sub>SHA: ácido 5-Nitrosalicilhidroxámico



TABLA 4.12.

Comparación de la reaccionabilidad general extracto-colorimétrica de los ácidos BHA, 3BrBHA y 3NO<sub>2</sub>BHA

Cación	BHA			3BrBHA			3NO <sub>2</sub> BHA		
	pH	Color	pD	pH	Color	pD	pH	Color	pD
Ag(I)		--		9	verde	3,7		--	
Hg(I)		--			--			--	
Tl(III)	9	amarillo	4,6	9	amarillo	4,4		--	
Bi(III)		--			--		3-6	amarillo	4,6
Cu(II)	7-9	pardo	4,9	9	verde	4,7	9	marrón-naranja	4,7
Cd(II)		--			--		9	amarillo	
Pd(II)	9	naranja	4,3	3-7	amarillo			--	
Sn(II)		--			--			--	
Sb(III)		--			--			--	
Mo(VI)	7	amarillo	5,8	6	amarillo	5,7	6	amarillo	5,7
Fe(III)	7	rojo	6,7	3	rojo-naranja	6,7	6	marrón	5,7
Fe(II)	7-9	naranja	6,4	9	rojo-vinoso	6,0	3-6	rojo-vinoso	6,3
Cr(III)	9	verde		9	amarillo	5,0	9	marrón-naranja	5,0
Co(II)	9	verde	5,5	9	verde	6,1	9	naranja	5,3
Ni(II)	9	naranja	4,3	9	amarillo	5,7	9	naranja	5,4
Mn(II)	7	amarillo	5,8	7	marrón	6,0	9	marrón	5,7
Zn(II)		--			--			--	
V(V)	3-7	violeta	6,1	3	violeta	6,2	3	violeta	6,3
Be(II)		--			--			--	
U(VI)	9	naranja	5,2	9	marrón	5,3	3-6	amarillo	5,3
Ti(IV)	9	amarillo	5,8	3-6	amarillo	6,0	3-6	amarillo	5,7
Zr(IV)		--			--			--	
In		--			--			--	
N(VI)		--			--		6	amarillo	4,0
Ce(III)	7	naranja	5,5	7	marrón	7		pardo	
Ce(IV)	7-9	naranja	5,5	9	marrón	5,6	7-9	marrón	
Y(III)		--			--			--	
Ca(II)		--			--			--	
Mg(II)		--			--			--	
Sr(II)		--			--			--	
Rh(III)		--		9	amarillo	4,9		--	
Ga(III)		--			--			--	
La(III)		--			--			--	

BHA: ácido benzohidroxámico; 3BrBHA: ácido 3-Bromobenzohidroxámico, 3NO<sub>2</sub>BHA: ácido 3NO<sub>2</sub> benzohidroxámico.



TABLA 4.13.

Comparación de la reaccionabilidad general extractocolorimétrica de los ácidos SHA 5BrSHA y 5NO<sub>2</sub>SHA.

Cación	SHA			5BrSHA			5NO <sub>2</sub> SHA		
	pH	Color	pD	pH	Color	pD	pH	Color	pD
Ag(I)		--			--			--	
Hg(I)	7	amarillo	4,9		--		9	amarillo	
Tl(III)	3-9	amarillo	5,5		--				
Bi(III)		--		3-6	amarillo	3,6	9	amarillo	
Cu(II)	3-9	verde	5,8	9	verde	5,7	3	verde	5,4
Cd(II)		--			--			--	
Pd(II)	9	naranja	5,2	9	naranja	5,3	3	naranja	5,0
Mo(VI)	3	amarillo	6,1	3	amarillo	6,7	3	amarillo	6,6
Fe(III)	3-7	rojo	6,7	9	rojo-vinoso	6,0	6	rojo-vinoso	5,7
Fe(II)	3-6	pardo	6,4	3 y 9	rojo vinoso y naranja	6,7	3	naranja	6,0
Cr(III)		--			--			amarillo verdoso	
Co(II)	7-9	pardo	6,1	7	marrón	6,3	9	marrón	5,3
Ni(II)	9	naranja	5,5	9	marrón	5,3	9	rojo-naranja	
Mn(II)	7-9	rojo	6,1	7-9	de rosa a marrón	5,3	9	marrón	5,0
Zn(II)		--			--			--	
V(V)	3	azul	6,7	3	violeta	6,7	3	violeta	7,0
U(VI)	9	amarillo	5,5	7-9	naranja	5,7	9	naranja	5,3
Ti(IV)	3-7	naranja	6,4	7	amarillo	6,4	3	amarillo	6,7
Zr(IV)		--		9	amarillo	4,3		--	
In(III)		--	3-6		amarillo		3	amarillo	
W(VI)	3	amarillo	4,3		--			--	
Ce(III)	7	marrón	6,4	7	marrón				
Ce(IV)	7-9	naranja	5,5	9	marrón	6,1	3	amarillo	5,4
Y(III)		--			--			--	
Mg(II)		--			--			--	
Sr(II)		--			--			--	
Au(III)	7	violeta	6,4	9	amarillo	5,0			
Rh(III)		--	6-9		amarilla	6		--	
Ga(III)		--			--			--	
La(III)		--			--			--	

SHA: ácido salicilhidroxámico; 5BrSHA: ácido 5-Bromosalicilhidroxámico; 5NO<sub>2</sub>SHA: ácido 5NO<sub>2</sub> salicilhidroxámico



CAPITULO V

ESTUDIO ETRACTO-ESPECTROFOTOMETRICO DEL SISTEMA MAN-  
GANESO-ACIDO 3-BROMO-BENZOHIDROXAMICO-ADOGEN 464 EN  
BENCENO.



5.- ESTUDIO EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICO DEL SISTEMA MANGANESO-ACIDO 3-BROMO-BENZOHIDROXAMICO-ADOGEN 464 EN BENCENO.

El ácido 3BrBHA origina con el ión Mn (II) compuestos coloreados en medio básico que son extraídos en disoluciones bencénicas de Adogén 464, incrementándose el color rojo-vinoso que presentan en disolución acuosa.

La extracción en benceno no tiene lugar en ausencia de la sal de amonio cuaternario, lo que nos indica que el complejo formado es de carácter aniónico. El valor más alto de pD para la reacción en disolución acuosa se obtiene en medio amoniacoal (pD = 5,7), siendo en fase orgánica el pD = 6,0 en las mismas condiciones.

En el presente capítulo se describen las experiencias llevadas a cabo para establecer las condiciones óptimas de extracción de los compuestos formados y las estequiometrías los complejos Mn-3BrBHA y la asociación iónica [Mn-3BrBHA]: [Adogén]

Existen en bibliografía numerosos trabajos relativos a la reacción entre el ión Mn(II) y diversos ácidos hidroxámicos tanto en disolución acuosa como en extracción (107, 108, 109, 110, 111, 112, 116, 147).

Así, Miller y Yoe (81) desarrollan un método espectrofotométrico para la determinación de manganeso. El metal reacciona con el ácido benzohidroxámico en medio amoniacoal, originando un complejo de color pardo rojizo. El método cumple la ley de Beer en el intervalo 0-10 ppm ( $\epsilon = 3630 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Salinas et al. (147) determinan espectrofotométricamente el ión Mn (II) mediante el ácido o-aminobenzohidroxá-



mico, encontrando un valor de  $\epsilon = 3700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a 500 nm. En cuanto a la estequiometría del complejo encuentran la relación 1Mn:2R.

Salinas y Jiménez Arrabal (148) hacen el estudio espectrofotométrico de la reacción del ácido isoftalmonohidroxámico con Mn(II) en el rango 3-9 ppm, encontrando una estequiometría 1:2 (Mn:R) y siendo  $\epsilon = 3760 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a 490 nm.

Estela (116) estudia espectrofotométricamente el sistema Mn-ácido ftalmonohidroxámico. En medio amoniacoal y en presencia de NN-dimetilformamida se forma un complejo pardo rojizo ( $\epsilon_{400} = 3530 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  y  $\epsilon_{460} = 3110 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). La estequiometría de dicho complejo es 2:1 (R:Mn).

March (111) estudia la asociación iónica ácido benzo-hidroxámico-Mn (II)-Resina en acetato de etilo. Propone un nuevo método de determinación extracto espectrofotométrica de manganeso en el intervalo de 0,4 a 3,2 ppm ( $\epsilon_{480} = 4919 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Este método es más sensible que el propuesto por Miller y Yoe y más selectivo (evita las interferencias de cobre y cobalto).

Forteza (107) encuentra un  $pD = 5,7$  para la asociación iónica ácido dipicolindihidroxámico- Manganeso- Adogén en benceno, siendo  $\epsilon = 4100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para  $V_w/V_o = 2,5$  y  $\epsilon_\lambda = 500 \text{ nm}$ . La estequiometría de dicha asociación es 2:1:3 (R:Mn:Adogén).

González-Murcia (149) obtiene asimismo un  $pD = 6,1$  para la asociación iónica ácido mandelohidroxámico-Manganeso-Adogén 464 en benceno a  $pH = 8,10$ ,  $\epsilon_{380} = 7480 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para  $V_w/V_o = 2,5$ . La zona de mínimo error es 1,6-5,7 ppm. La estequiometría encontrada es 3:1:2 (R:Mn:Adogén).



Salinas et al.(110) encuentran para la asociación iónica 55'-tiodisalicilhidroxámico-Manganeso-Adogén en benceno y a pH=10 ( $\lambda'$  = 495 nm) una estequiometría 3:2:6 (R:Mn:Adogén).



## PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

### Disoluciones utilizadas

- Disolución de Mn (II). Se utilizó disolución de  $\text{MnCl}_2$  patrón (Titrisol) Merck RA de concentración  $1,000 \text{ g.L}^{-1}$ .
- Disolución de 3BrBHA  $10^{-2} \text{ M}$  preparada por pesada y disolución en agua destilada previa adición de la cantidad estequiométrica de hidróxido sódico.
- Disolución de Adogén 464 Merck RA  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en benceno.
- Disoluciones reguladoras de pH: bórico/borato preparada a partir de borax e hidróxido sódico  $\text{pH} = 9,98$ ,  $C_T = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ; monohidrógeno carbonato/carbonato a partir de sus sales sódicas  $\text{pH} = 10,2$ ,  $C_T = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .
- Disoluciones de ácido clorhídrico e hidróxido sódico 2 N.
- Disolución de NaCl 2 M.
- Benceno Panreac R.A.

Otras disoluciones se prepararon por dilución adecuada de las anteriores.

Los reactivos usados en todos los casos eran de calidad R.A.



### Aparatos utilizados

- Espectrofotómetro UV-VIS Bausch-Lomb mod. Spectronic 2000, provisto de registrador XY.
- Cubetas de vidrio de 1 cm de paso de luz.
- pHmetro Crison mod. 501 provisto de electrodo combinado de vidrio calomelanos.
- Agitador para embudos de decantación Selecta, mod. Vibromatic 384.



## 5.1. ESPECTROS DE ABSORCION

Se establecen los espectros de absorción en disolución acuosa del complejo Manganeso - 3BrBHA en medio amoniacal, así como los correspondientes espectros de los extractos orgánicos obtenidos al efectuar la extracción de las disoluciones acuosas con disolución bencénica de Adogén 464.

Para ello se preparan disoluciones que contienen cada una de ellas una concentración de Mn (II) igual a  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M y cuya concentración de 3BrBHA es  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M,  $2,0 \cdot 10^{-4}$  M,  $3,0 \cdot 10^{-4}$  M y  $4,0 \cdot 10^{-4}$  M respectivamente.

El objeto que se persigue al modificar la concentración de reactivo es comprobar si se obtiene siempre el mismo complejo cuando varía la razón molar.

A continuación se registran los espectros de las disoluciones acuosas, que presentan un color rojo vinoso débil, frente a un blanco de agua destilada y en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 800 y 350 nm (figura 5.1). Los espectros muestran un máximo de absorción a 480 nm.

Por otro lado se registran los espectros de los extractos orgánicos obtenidos con una razón de fases igual a  $2(V_w/V_o)$  (figura 5.2) y que presentan un color rojo vinoso más intenso que en disolución acuosa.

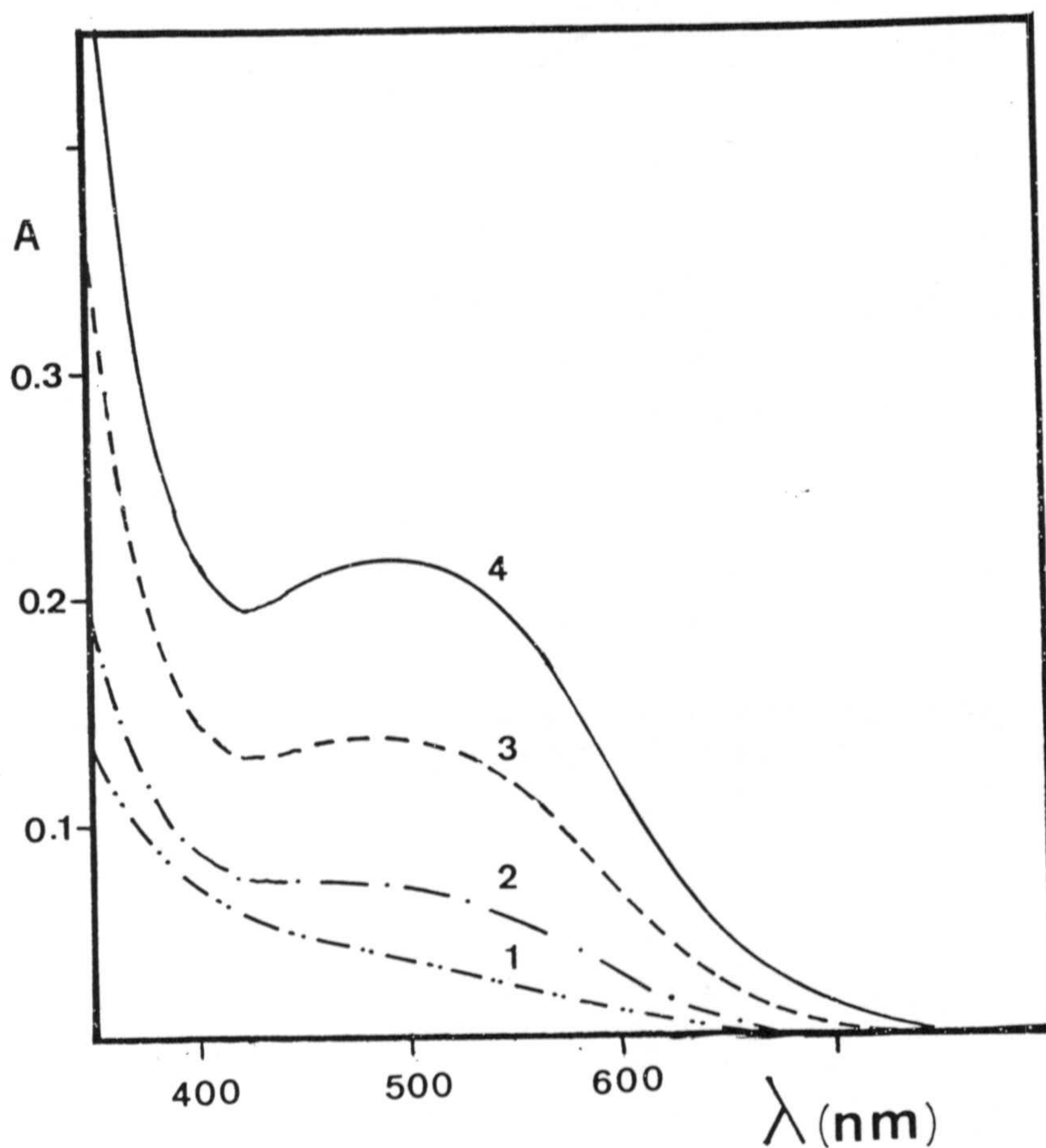
Como puede observarse ha desaparecido el máximo de absorción a 480 nm y aparecen máximos muy próximos situados aproximadamente a 450 nm y a 530 nm.

Los valores de absorbancia han aumentado significativamente en este caso, lo cual viene a confirmar el hecho de



que la extracción aumenta la sensibilidad de la reacción.

De la observación de los espectros tanto en disolución acuosa como en fase orgánica, podemos deducir la existencia de un solo complejo no muy fuerte en las condiciones operatorias, aunque las diferentes longitudes de onda del máximo de absorción parecen indicar que la especie formada en uno y otro caso es diferente.



**Figura 5.1.-** Espectros de absorción del complejo Mn-3BrBHA en disolución acuosa.  $[Mn(II)] = 1,0 \cdot 10^{-4} M$ ;  $[3BrBHA] = 1,0 \cdot 10^{-4} M$  (1);  $2,0 \cdot 10^{-4} M$  (2);  $3,0 \cdot 10^{-4} M$  (3);  $4,0 \cdot 10^{-4} M$  (4).

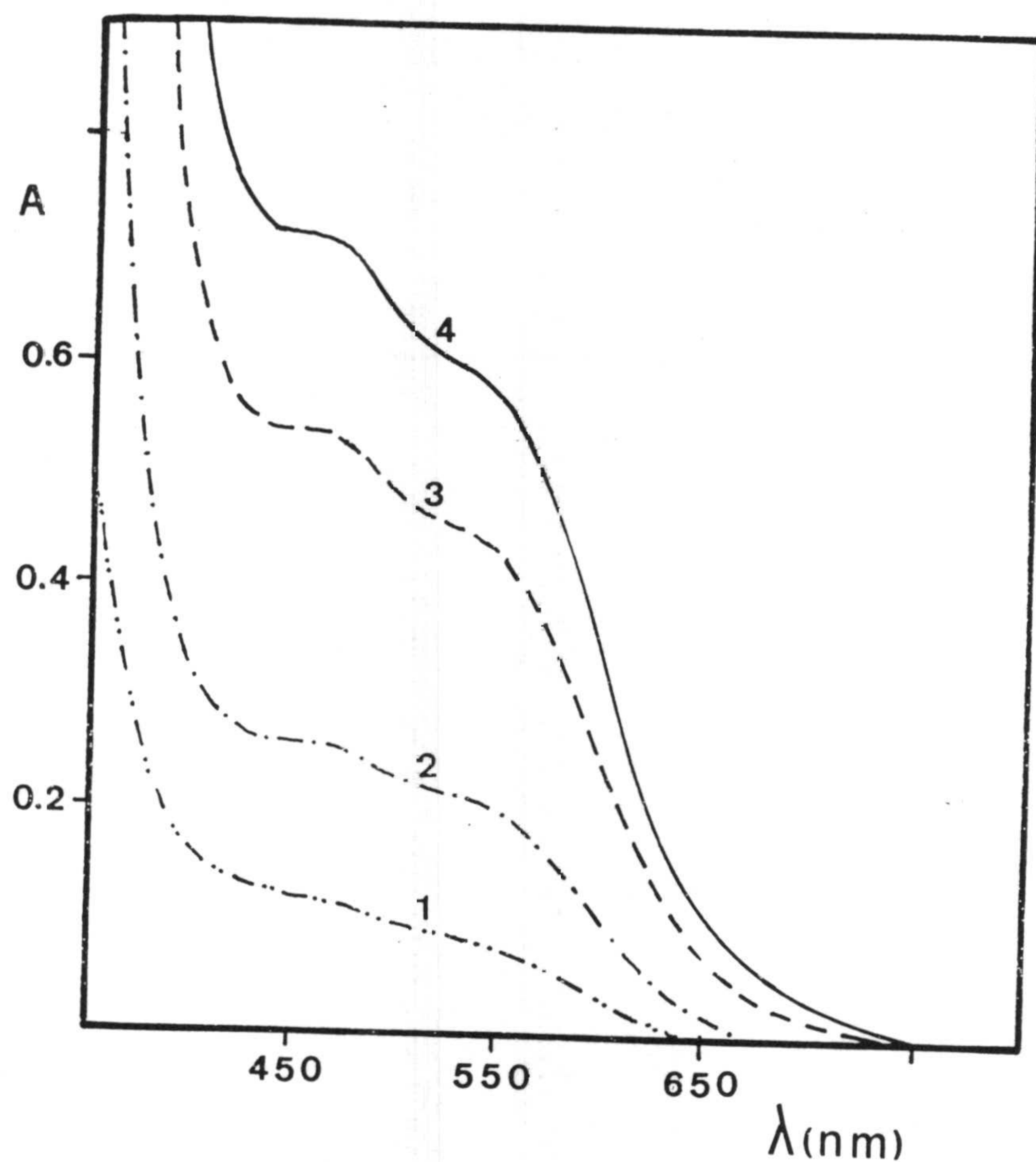


Figura 5.2.- Espectros de absorción del complejo Mn-3BrBHA extraído con Adogén en benceno.  $[Mn(II)] = 1,0 \cdot 10^{-4} M$ ;  $[3BrBHA] = 1,0 \cdot 10^{-4} M$  (1);  $2,0 \cdot 10^{-4} M$  (2);  $3,0 \cdot 10^{-4} M$  (3);  $4,0 \cdot 10^{-4} M$  (4);  $V_w/V_o = 2$ .



## 5.2. ESTUDIO DE LAS VARIABLES QUE INFLUYEN EN LA EXTRACCION

A continuación pasamos a ver todas y cada una de las variables que influyen en la extracción del sistema Mn-3BrBHA- Adogén 464.

### 5.2.1. Influencia del pH sobre la extracción.

Los espectros de absorción en función del pH se establecieron preparando diferentes disoluciones acuosas que contenían para un volumen de 25 ml, una concentración de 3 Br BHA  $1,2 \cdot 10^{-3}$  M, de Mn (II)  $5,8 \cdot 10^{-5}$  M y 0,1 M en NaCl. Se comprobó que la presencia de este último evitaba la formación de emulsiones y conseguía la separación de las fases en pocos minutos, lográndose por tanto unos valores de absorbancia mucho mas altos que los obtenidos en ausencia de NaCl, lo que viene a decirnos que la cantidad extraída es mayor.

El único factor que se modificó fue el pH mediante adición de ácido clorhídrico o hidróxido sódico, según el caso.

Una vez ajustado el pH, se toman 20 ml de cada disolución bencénica y se extraen con 10 ml de disolución bencénica de Adogén 464  $5 \cdot 10^{-3}$  M, agitando durante treinta minutos en el agitador automático (posición 2).

Una vez separadas las fases, se filtran sobre el papel de filtro los extractos orgánicos, que presentan un color rojo vinoso más o menos intenso y se registran sus espectros en el intervalo de longitudes de onda comprendidas entre 600 y 350 nm (figura 5.3) frente a un blanco de disolución bencénica de Adogén 464.(Tabla A-5-1).

Se observa que todos los espectros presentan la misma



forma para cualquier valor de pH, lo que sugiere la existencia de un único complejo para toda la zona de pH estudiada.

Para efectuar las medidas espectrofotométricas posteriores se seleccionan las longitudes de onda donde se encuentran los dos hombros (o máximos muy próximos), es decir, 450 y 530 nm.

En la figura 5.4 (Tabla A-5-1) se representa la variación de la absorbancia de los extractos en función del pH, a las longitudes de onda seleccionadas; ésta es máxima en el intervalo de pH 8-11 aproximadamente, y fuera de los límites del intervalo de pH 7 - 12,5 los extractos carecen de color.

La forma de la variación de pH es la propia de cualquier sistema de extracción en su parte inicial. La caída en la extracción que se observa a partir de pH 10,5 se deberá posiblemente al efecto competitivo de los oxhidrilaciones.



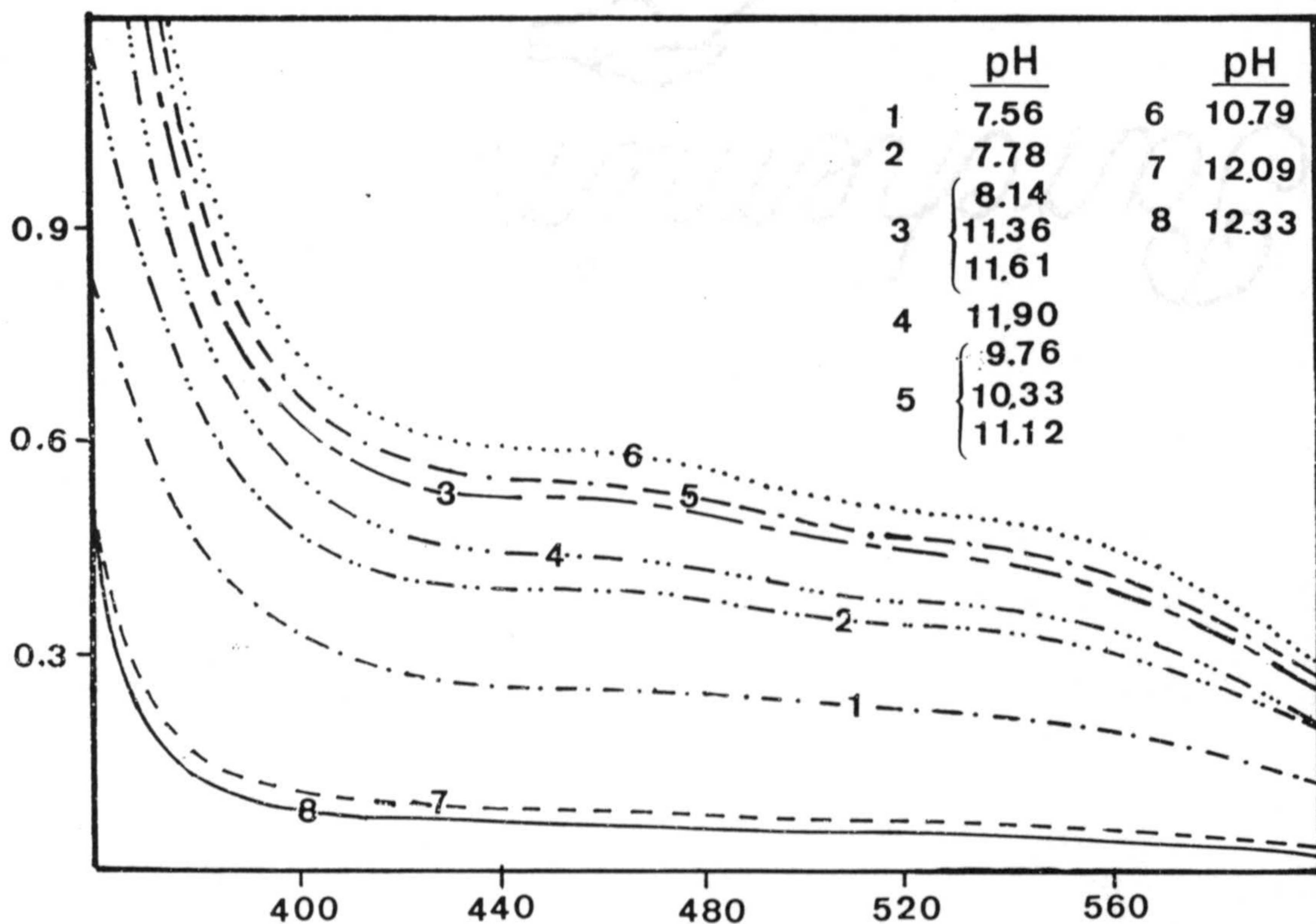


Figura 5.3.- Espectros de absorción del sistema Mn-3Br- BHA-Adogén 464 en benceno en función del pH.  $[3 \text{ Br BHA}] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{Mn(II)}] = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$ ;  $[\text{Adogén 464}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $V_w/V_o = 2$ .

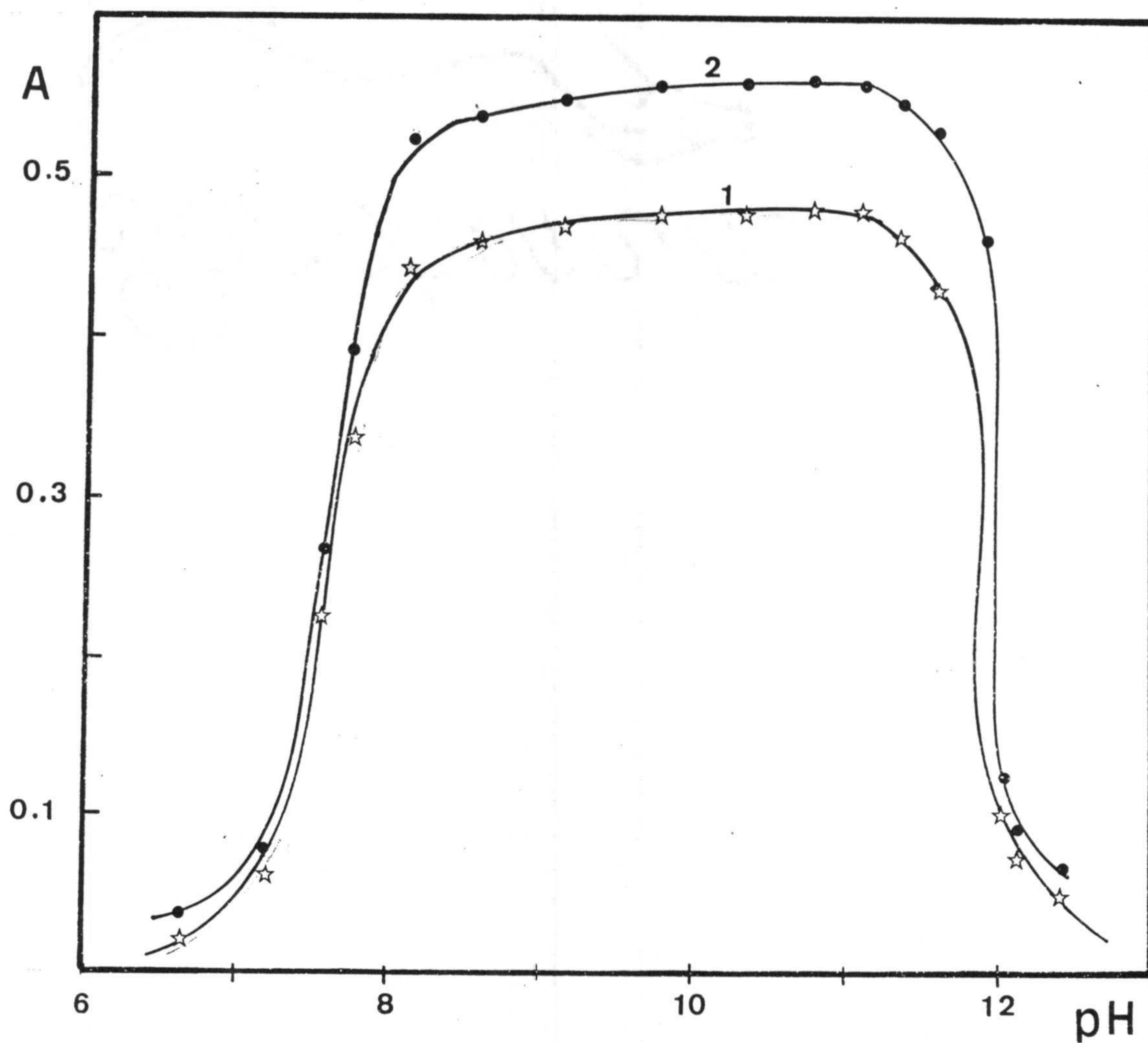


Figura 5.4.- Absorbancia de sistema Mn-3BrBHA-Adogén 464 en benceno en función del pH.  $[3\text{BrBHA}] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{Mn(II)}] = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$ ;  $[\text{Adogén 464}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $V_w/V_0 = 2$ ;  $\lambda_1 = 450 \text{ nm}$ ;  $\lambda_2 = 530 \text{ nm}$ .



### 5.2.2. Elección de la disolución reguladora e influencia de su concentración

Con objeto de llevar a cabo este estudio se emplean dos disoluciones reguladoras de pH próximo a 10. Una es ácido bórico/borato preparada a partir de borax e hidróxido sódico  $C_T = 1,25 \cdot 10^{-2}$  M y la otra  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$  preparada a partir de sus sales sódicas  $C_T = 2,5 \cdot 10^{-2}$  M.

Se realizan dos experiencias simultáneas en las cuales se extraen 20 ml de disolución acuosa que contienen Mn(II)  $5,8 \cdot 10^{-5}$  M, 3BrBHA  $1,2 \cdot 10^{-3}$  M y cantidades variables del tampón ensayado en cada caso, con 10 ml de disolución bencénica de Adogén 464  $5,0 \cdot 10^{-3}$  M.

Después de agitar las muestras en el agitador automático y separar las fases se registran los valores de absorbancia de los extractos medidos a 450 y 530 nm frente a un blanco de disolución bencénica de Adogén. Dichos valores se muestran en las tablas 5.1 y 5.2.

TABLA 5-1

Influencia de la concentración de disolución reguladora bórico/borato  $C_T=1,25 \cdot 10^{-2}$  M sobre la absorbancia del sistema Mn-3BrBHA-Adogén en benceno. pH = 9,98.

V (ml) disolución reguladora	pH	A	
		450 nm	530 nm
3,0	9,98	0,146	0,122
4,0	9,97	0,113	0,090
5,0	9,99	0,155	0,130
7,0	9,96	0,197	0,165
10,0	9,98	0,230	0,193
12,0	9,98	0,239	0,201
15,0	10,02	0,285	0,239
18,0	10,06	0,379	0,321



TABLA 5-2

Influencia de la concentración de disolución reguladora  $\text{HCO}_3/\text{CO}_3$   $C_T=2,5 \cdot 10^{-2}$  M sobre el sistema Mn -3BrBHA Adogén en benceno pH=10,22

V (ml) disolución reguladora	pH	A	
		450 nm	530 nm
5,0	10,16	0,397	0,337
6,0	10,18	0,387	0,327
8,0	10,21	0,423	0,359
10,0	10,23	0,545	0,450
12,0	10,22	0,574	0,478
14,0	10,22	0,550	0,459
17,0	10,22	0,536	0,456



A la vista de los datos recogidos en la Tabla 5-1 podemos apreciar que cuando se usa como disolución reguladora bórico/bórato ocurre una disminución en los valores de absorbancia con respecto a los obtenidos cuando el pH se fijó con HCl o NaOH (tabla A-5-1), mientras que en la Tabla 5-2 donde se han recogido los valores de absorbancia correspondientes a la disolución reguladora  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$  éstos son del mismo orden de magnitud respecto a los obtenidos al ajustar el pH con HCl o NaOH.

### 5.2.3. Influencia de la fuerza iónica.

Se procede a comprobar si el efecto de tampón es tan acusado como muestran los resultados anteriores en los que un aumento en la cantidad de éste, no varía apenas el pH, pero sí aumenta la extracción. Para ello se añade un electrolito inerte y se emplea una cantidad de disolución reguladora para la que aún no se haya alcanzado la máxima extracción.

Se preparan pues una serie de disoluciones acuosas que contienen una concentración de Mn(II)  $5,8 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , de 3Br BHA  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , 5 ml de tampón y cantidades variables del electrolito NaCl de concentración 0,025 M para un volumen final de 20 ml. Estas disoluciones se extraen con 10 ml de disolución bencénica de Adogén  $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ . Los valores obtenidos a 450 nm se recogen en la tabla 5.3.

Se comprueba que la adición de NaCl produce un incremento en los valores de absorbancia respecto al valor obtenido en ausencia de este electrolito, del mismo orden de magnitud que el encontrado en la experiencia anterior. Una concentración de NaCl = 0,1 M lograba una perfecta separación de las fases acuosa y orgánica en muy pocos minutos después de la agitación.



Esto confirma que la anterior dependencia de la cantidad de disolución reguladora se debe a la variación en fuerza iónica. La justificación de esta influencia se puede atribuir al efecto estabilizador de los pares iónicos que tiene el aumento de fuerza iónica.

TABLA 5-3

Influencia de la fuerza iónica,  $I$ , sobre la formación del complejo Mn-3Br BHA.  $\lambda = 450 \text{ nm}$ .

V(ml) NaCl 0,025M	$I \times 10^2 \text{ (M)}$	A
0	1,45	0,412
1	1,56	0,443
2	1,70	0,469
4	1,95	0,483
6	2,20	0,465
8	2,45	0,466
10	2,70	0,512
12	2,95	0,446

Como se sabe, (82) los agentes salinos o agentes "salting-out" son, con frecuencia, imprescindibles para favorecer el paso del soluto a la fase organica. La concentración normal de sales en la fase acuosa es a veces suficiente, pero en gran número de casos es recomendable el uso de sales como  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$  o  $\text{NaCl}$  (150) para disminuir la "actividad" del agua y favorecer la solvatación. Es evidente, a partir de los resultados experimentales obtenidos, que nos encontramos ante un caso de este tipo.

Puede concluirse que el aumento de absorbancia y en consecuencia de extracción que tiene lugar al incrementar la cantidad de disolución reguladora tiene su origen en el aumento de fuerza iónica de la disolución.

#### 5.2.4. Influencia del tiempo de agitación.

Para establecerla se procedió a la extracción en embudos de decantación de 100 ml, con 10 ml de disolución bencénica de Adogén 464  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$  de 20 ml de disolución acuosa que contenía 2 ml de  $\text{Mn(II)}$   $7,28 \cdot 10^{-4} \text{M}$ , 4 ml de 3Br BHA  $10^{-2} \text{M}$ , 10 ml de disolución reguladora y  $\text{NaCl}$  en cantidad tal que su concentración final fuera 0,1 M.

El tiempo de agitación (posición 2 del agitador) empleado fue variable y las absorbancias de los extractos, medidas a 450 y 530 nm frente a un blanco de disolución bencénica de Adogén 464  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , se resumen en la tabla A-5-2.

Se deduce de estos valores que el tiempo no influye significativamente, al menos a partir de 10 minutos.



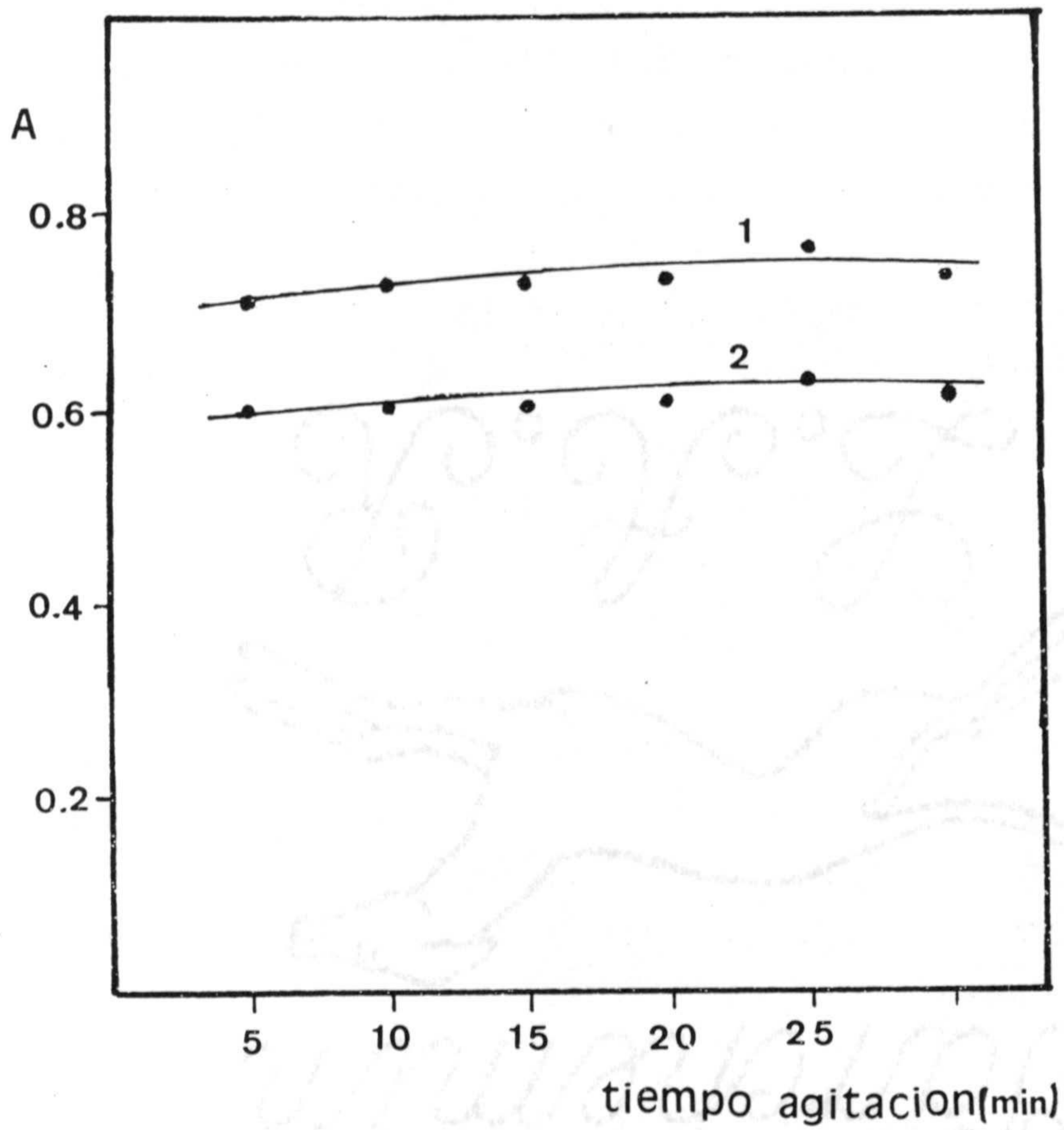


Figura 5.5.- Sistema Mn-3BrBHA-Adogén 464 en benceno. Influencia del tiempo de agitación.  $[3\text{BrBHA}] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{Mn(II)}] = 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$ ;  $[\text{Adogén 464}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $V_w/V_o = 2$ .

#### 5.2.5. Influencia del tiempo transcurrido antes de la extracción y del orden de adición.

Con objeto de establecer si la cinética de formación del complejo en medio acuoso es factor determinante se estudió la influencia del tiempo transcurrido entre la preparación de la disolución y la extracción. Asimismo y en la misma experiencia se estudió el orden de adición.

Se prepararon para ello dos series de cinco disoluciones cada una de forma análoga a la experiencia anterior, variando el tiempo transcurrido desde que se forma el complejo en disolución acuosa hasta que se extrae con Adogén 464 en benceno, y en cada serie se siguió un orden de adición diferente.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5-4 de donde se deduce que el tiempo transcurrido antes de la extracción no afecta a los valores de absorbancia, debido posiblemente a que el complejo se forma instantáneamente en la fase acuosa.

Por otra parte se concluye que el complejo en el intervalo de tiempo estudiado, es estable en disolución acuosa.

En cuanto al orden de adición vemos que los valores de absorbancia son algo más altos en la experiencia B pero éstos descienden conforme aumenta el tiempo de espera antes de la extracción. Por tanto elegimos el orden de adición de la experiencia A, ya que aunque origina valores de absorbancia ligeramente menores, tiene la ventaja de que estos son estables durante al menos 20 minutos.



TABLA 5-4

Complejo Mn- 3Br BHA-Adogén 464 en benceno. Influencia del tiempo de espera antes de extraer.  $[Mn(II)] = 7,3 \cdot 10^{-5} M$   
 $[3BrBHA] = 2 \cdot 10^{-3} M$ ; pH = 10.2;  $[Adogén\ 464] = 5 \cdot 10^{-3} M$ .

	Experiencia A orden de adición: C + R + T		Experiencia B orden de adición: R + C + T	
tiempo (min)	A		A	
	450 nm	530 nm	450 nm	530 nm
0	0,709	0,594	0,771	0,641
5	0,727	0,600	0,754	0,612
10	0,714	0,601	0,676	0,574
15	0,714	0,606	0,753	0,619
20	0,720	0,600	0,735	0,607

5.2.6. Estabilidad del extracto.

Con el fin de estudiar la estabilidad del sistema Mn-3Br BHA en disolución bencénica de Adogén 464, se preparó una disolución  $7,3 \cdot 10^{-5} M$  en Mn(II) y  $1,0 \cdot 10^{-3} M$  en 3 BrBHA. El orden de adición seguido fue el establecido previamente. 20 ml de esta disolución fueron extraídos con 10 ml de disolución bencénica de Adogén 464 de concentración  $5 \cdot 10^{-3} M$ .

Una vez agitadas y separadas las fases se procedió a medir la absorbancia del extracto a diversos tiempos. Los resultados se muestran en la tabla 5-5 donde se observa que no hay variación apreciable de la absorbancia durante las seis horas que duró la experiencia, por lo que podemos decir que el complejo formado es estable, al menos, durante este período de tiempo.

TABLA 5.5

Complejo Mn-3Br BHA-Adogén en benceno. Estabilidad [Mn(II)]  
 =  $7,28 \cdot 10^{-5}$  M. [3Br BHA] =  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M. [NaCl] = 0,1M. [Adogén]  
 =  $5 \cdot 10^{-3}$  M. pH = 10.2.

Tiempo (min)	A	
	450 nm	530 nm
0	0,644	0,539
5	0,644	0,539
10	0,643	0,539
15	0,646	0,539
20	0,646	0,539
25	0,646	0,539
30	0,646	0,539
40	0,644	0,539
50	0,651	0,538
60	0,649	0,540
70	0,649	0,540
85	0,649	0,541
100	0,647	0,540
120	0,648	0,540
160	0,647	0,540
280	0,649	0,540
345	0,649	0,540
360	0,649	0,540



### 5.2.7. Influencia de la concentración de 3Br BHA.

Para establecerla se preparan disoluciones acuosas que para un volumen final de 20 ml son  $7,28 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  en Mn(II), contienen cantidades variables y crecientes de reactivo de concentración  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  y 10 ml de disolución reguladora  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$  de pH 10.2

Estas disoluciones se extraen con 10 ml de disolución bencénica de Adogén 464 de concentración  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  y la absorbancia de los extractos así obtenidos se mide frente a un blanco de disolución bencénica de Adogén 464, a las longitudes de onda de 450 y 530 nm.

Los resultados se reúnen en la tabla A-5-2 y se representan en la fig. 5.6. De la misma se deduce que cuando la razón molar reactivo: catión es igual o superior a 10:1 no varían apreciablemente las absorbancias de los extractos, por lo que elegimos para posteriores experiencias una relación molar 3BrBHA:Mn igual a 10, lo que viene a significar 3 ml de reactivo de concentración  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  para un volumen de fase acuosa de 20 ml.

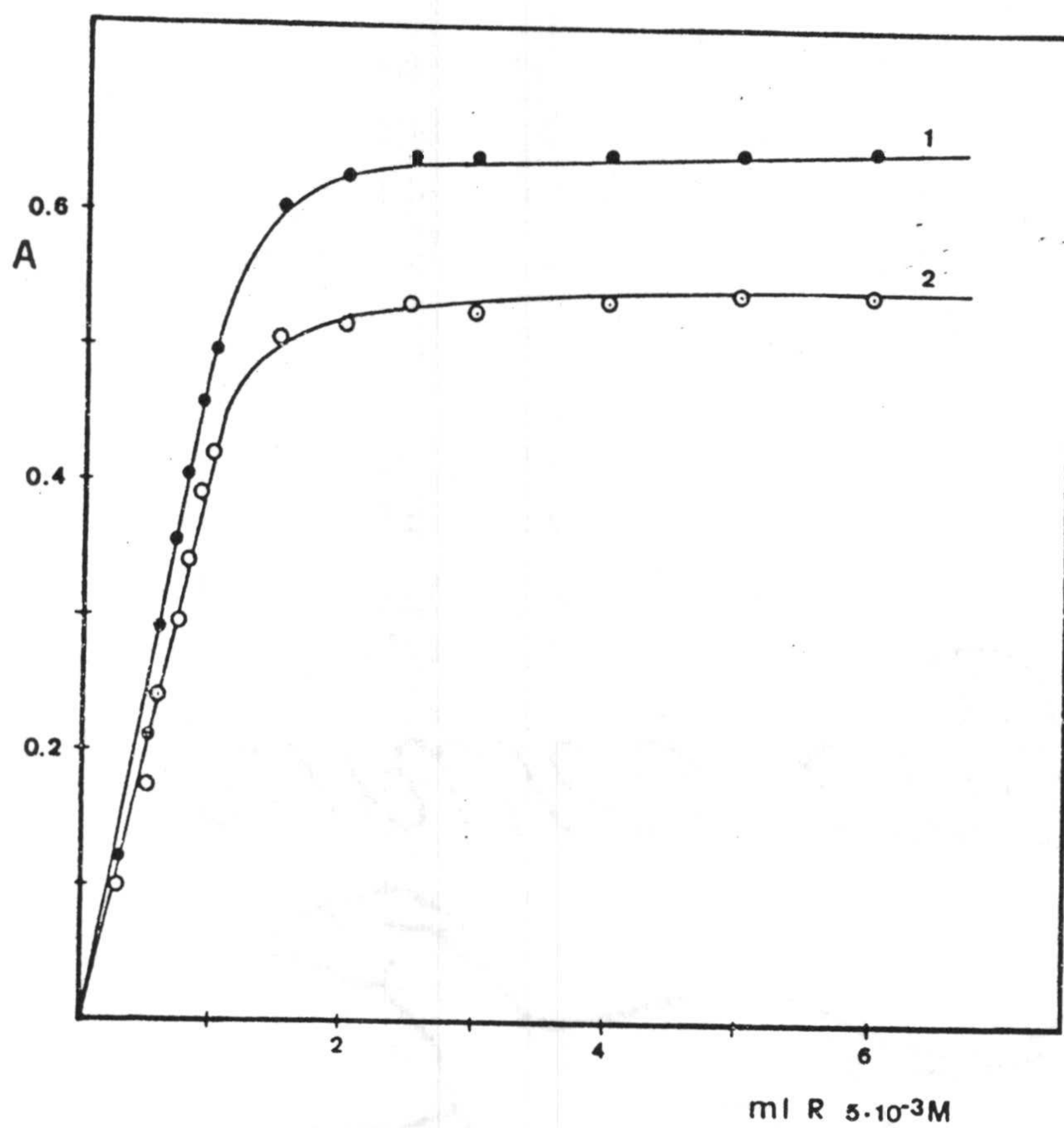


Figura 5.6.- Sistema Mn-3BrBHA- Adogén 464 en benceno.-  
 Influencia de la concentración de reactivo.  
 $[Mn(II)] = 7,3 \cdot 10^{-3} M$  ;  $[NaCl] = 0,1 M$  ;  $[Adogén\ 464] = 5,0 \cdot 10^{-3} M$  ;  $\lambda_1 = 450\ nm$  ;  $\lambda_2 = 530\ nm$ .



#### 5.2.8. Influencia de la concentración de Adogén 464.

A disoluciones acuosas cuya concentración en Mn(II) era  $7,3 \cdot 10^{-5} \text{M}$ , y  $7,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$  3-Br BHA y que fueron preparadas igual que en las experiencias anteriores, se añadieron 10 ml de disolución bencénica de Adogén 464 de concentración variable y creciente.

Se procedió a la extracción siguiendo las pautas anteriores y las absorbancias de los extractos se midieron, a las longitudes de onda de trabajo, frente a un blanco de disolución bencénica de Adogén 464.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla A-5-3 y son representados en la fig. 5.7.

Se observa, que a partir de una concentración de Adogén de  $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ , los valores de absorbancia se estabilizan. Esto representa una razón Adogén 464: Mn igual a 3,4.

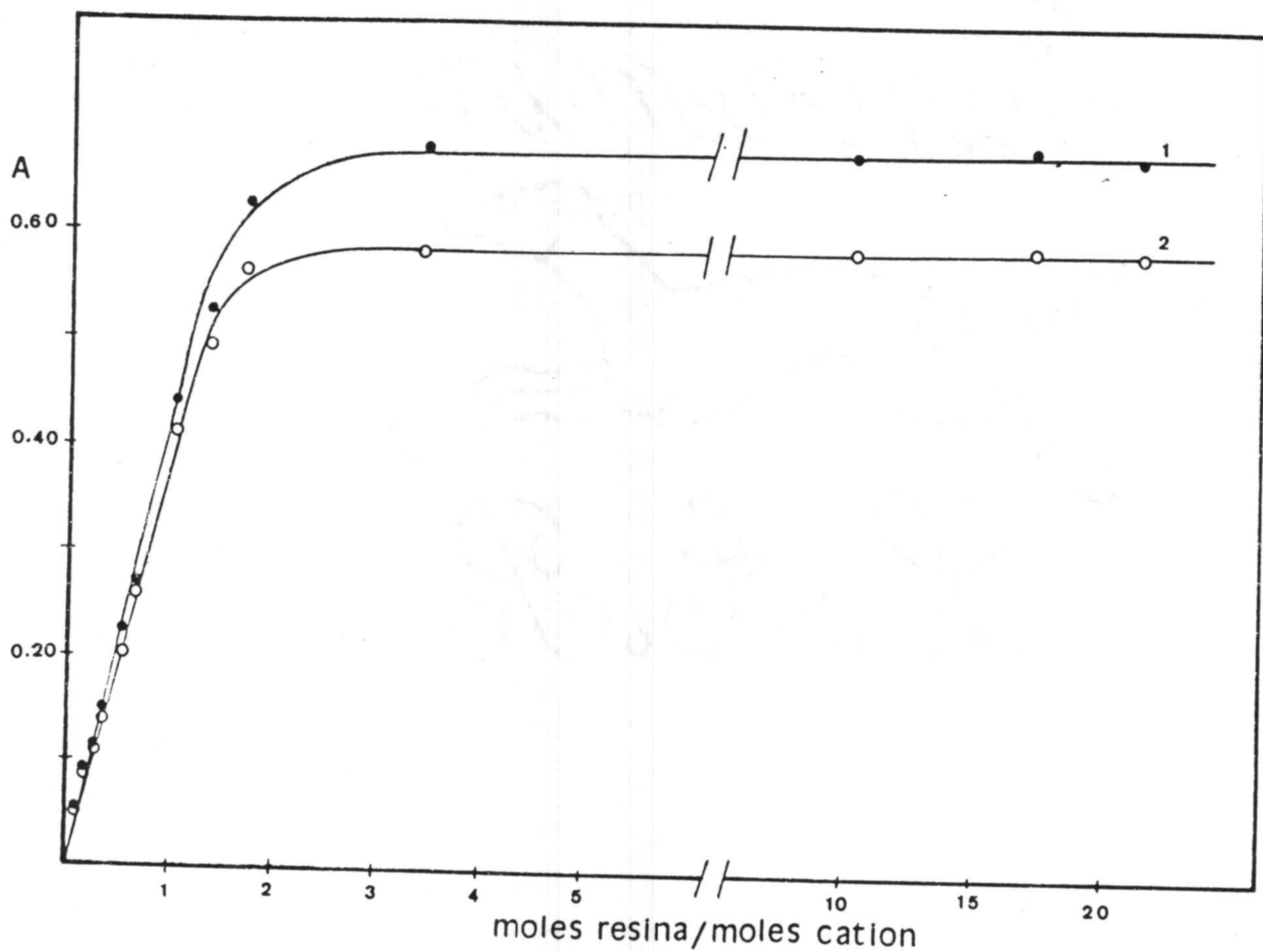


Figura 5.7.- Sistema Mn-3BrBHA- Adogén 464 en benceno.-  
Influencia de la concentración de Adogén.  
 $[3\text{BrBHA}] = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{Mn(II)}] = 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[\text{NaCl}]$   
 $= 0,1 \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 10,2$ ;  $V_W/V_0 = 2$ ;  $\lambda_1 = 450 \text{ nm}$ ;  
 $\lambda_2 = 530 \text{ nm}$ .



### 5.3. DISTRIBUCION DEL COMPLEJO Mn 3BrBHA ENTRE AGUA Y DISOLUCION BENCENICA DE ADOGEN 464: SU VARIACION CON EL pH.

Se realizaron una serie de extracciones manteniendo constantes todas las variables excepto el pH de la fase acuosa. Para ello se preparan varias disoluciones que contienen en un volumen final de 25 ml, una concentración de 3 Br BHA  $1,8 \cdot 10^{-3} M$  y de Mn(II)  $1,8 \cdot 10^{-4} M$ . Una vez fijado el pH en el intervalo deseado (6-9), se toman 10 ml de cada disolución y se extraen con 10 ml de disolución bencénica de Adogen  $5 \cdot 10^{-3} M$ .

Después de la extracción se determina el contenido de Mn(II) en la fase acuosa siguiendo el procedimiento propuesto en esta Memoria (apartado 6.2). Para ello se toma un volumen apropiado de dicha fase acuosa, se añade el reactivo y el tampón y por último se extrae con disolución bencénica de Adogén 464.

En la tabla A-5-4 se recogen los valores obtenidos de absorbancias y el contenido de Mn(II) en la fase acuosa. Por diferencia con respecto al contenido total de Mn(II), se calcula el Mn(II) en la fase orgánica y de ahí el porcentaje de extracción y el logaritmo del coeficiente de reparto para cada pH operatorio.

En la fig. 5.8 se representa la variación del porcentaje de extracción en función del pH. Puede observarse que entre pH 6 y 7 no hay apenas extracción (E 15%) y ésta aumenta notablemente hasta pH = 9 valor a partir del cual la extracción es máxima.

En la fig. 5.9 se representa la variación del coeficiente de reparto con el pH. Podemos ver que el tramo recto comprendido entre pH 7,5 y 8,25 tiene una pendiente



igual a 0,975 lo que nos indica que por cada mol de complejo extraído se libera un solo hidrogenoión. Este último dato viene a reforzar los resultados encontrados en el estudio de las estequiometrías del complejo y de la asociación iónica que veremos mas adelante confirmando el supuesto de que de las tres moléculas de ácido 3Br BHA que forman el complejo con el ión Mn(II), sólo una estaría en forma enol, estando de esta forma involucrado en el proceso de complejación solamente un hidrogenoión.

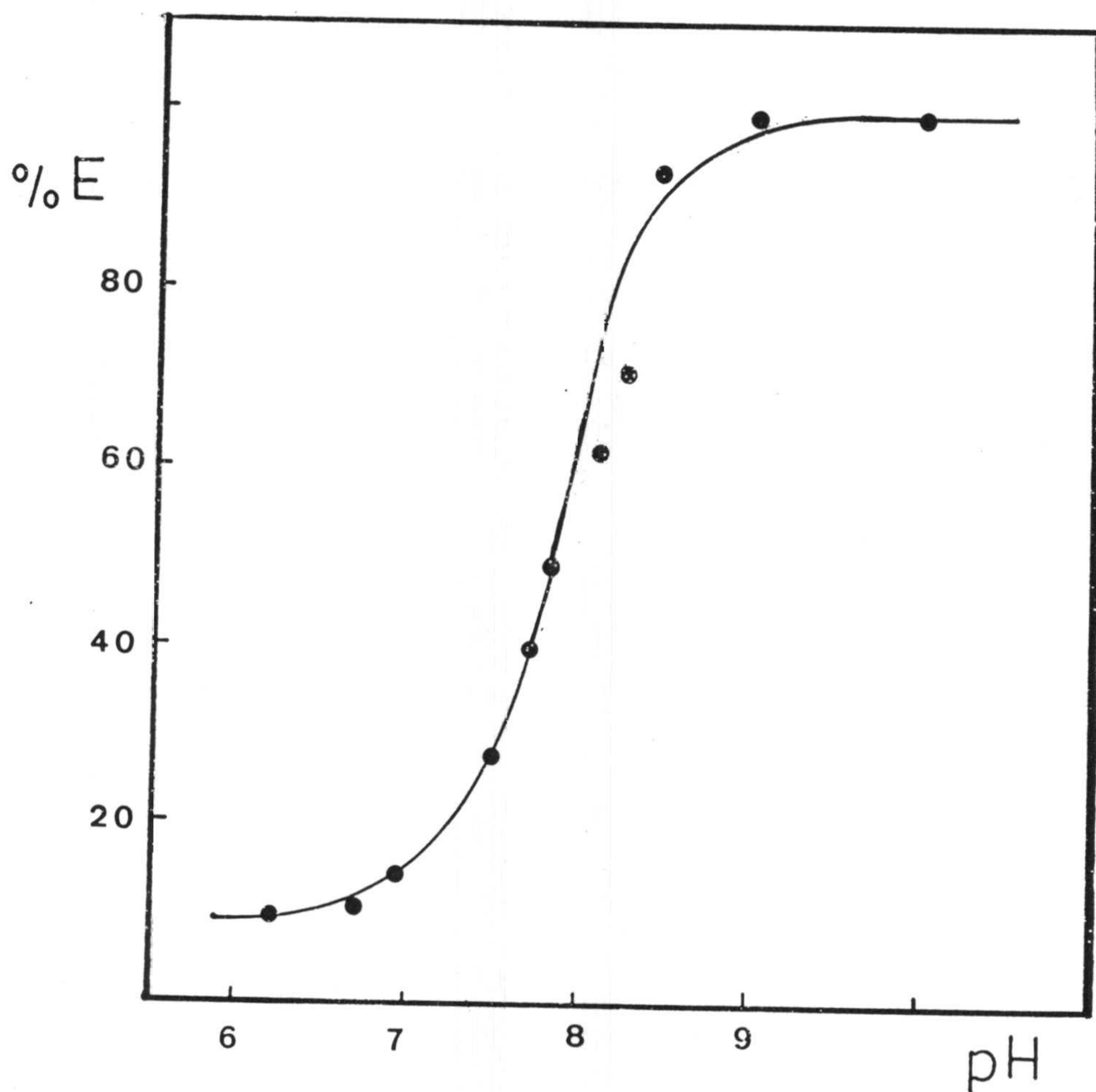


Figura 5.8.- Variación del porcentaje de extracción del complejo Mn-3BrBHA-Adogén 464 en benceno con el pH.-  $[3\text{BrBHA}] = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{Mn(II)}] = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{Adogén 464}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $\lambda = 450 \text{ nm}$ ; (Tabla A-5-9).



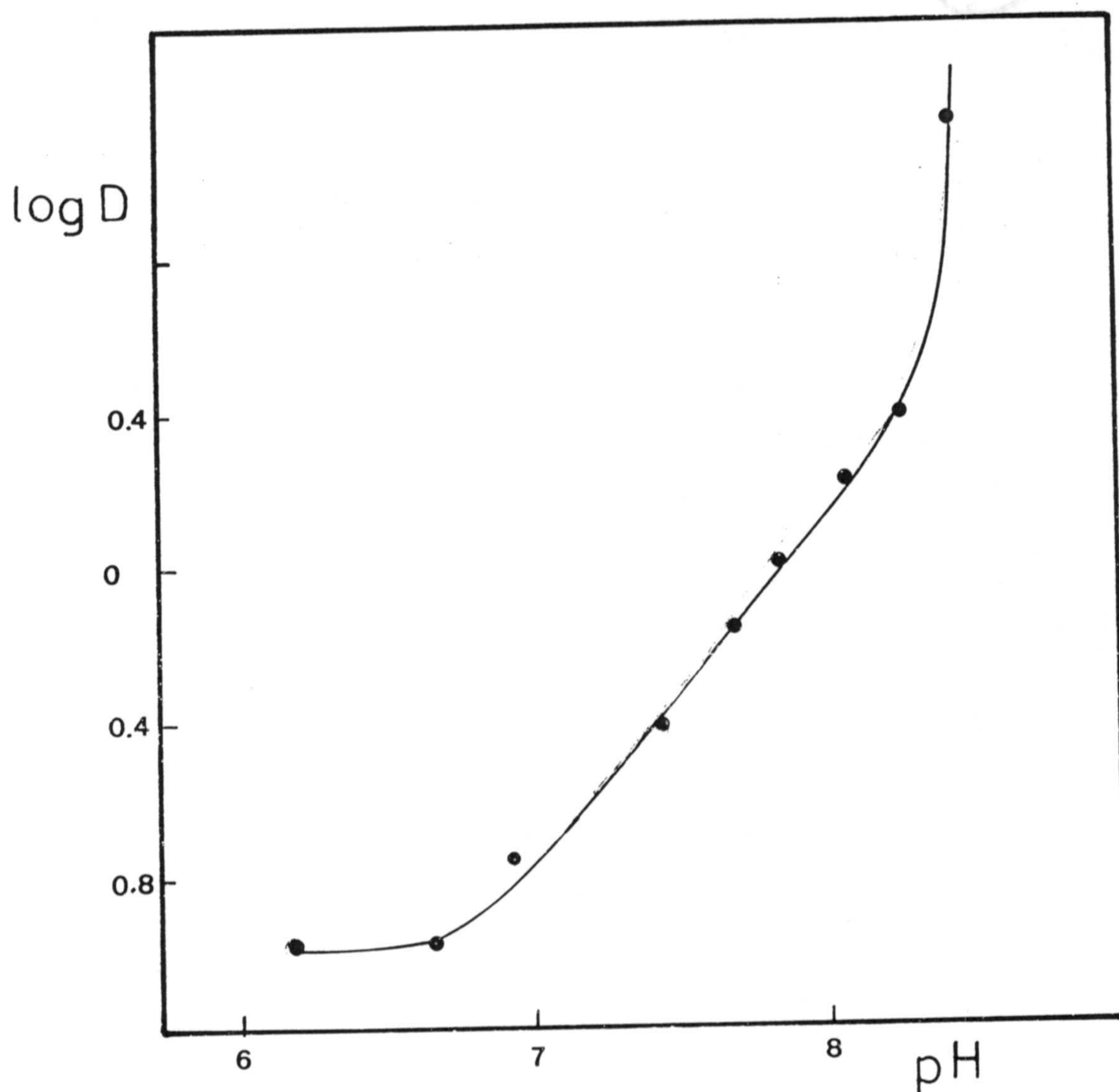


Figura 5.9.- Variación del coeficiente de reparto del complejo Mn-3BrBHA-Adogén en benceno con el pH.-  $[3\text{BrBHA}] = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ;  $[\text{Mn(II)}] = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ;  $[\text{Adogén 464}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ;  $\lambda = 450 \text{ nm}$ ; (Tabla A-5-9)

#### 5.4. ESTUDIO DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL SISTEMA.

Se establece la estequiometría del complejo Mn(II)-3Br BHA y de su asociación iónica con ayuda de diversos métodos espectrofotométricos.

##### 5.4.1. Determinación de la estequiometría del complejo Manganeso-3BrBHA-Adogén 464 en benceno.

La estequiometría del complejo Mn-3BrBHA ha sido establecida por la aplicación de los métodos espectrofotométricos de Asmus (151) y del cambio de equilibrio (152) a los extractos del sistema Mn-3Br BHA-Adogén 464.

En ellos se ha procedido a extraer con una disolución bencénica de Adogén 464  $5,0 \cdot 10^{-3} M$ , disoluciones acuosas del complejo Mn-3BrBHA preparadas según las especificaciones del respectivo método empleado.

Todas las disoluciones se agitaron durante treinta minutos y se filtró la fase orgánica, midiendo a continuación la absorbancia de los extractos a 450 nm y 530 nm frente a un blanco de disolución bencénica de Adogén 464.

##### Método de Asmus.

Este método exige que la concentración inicial de metal sea prácticamente igual a la concentración de metal en el equilibrio, lo que implica que la concentración de complejo formado sea prácticamente cero. Para ello se preparan muestras manteniendo constante la concentración inicial de metal y añadiendo pequeñas cantidades crecientes de ligando.



El método consiste en representar  $1/V$  frente a la inversa de los valores de absorbancia obtenidos, siendo  $V$  el volumen adicionado de la especie que varía su concentración y que en este caso es el ligando, y "n" un exponente que representa la posible relación estequiométrica entre el metal y el ligando. Se obtiene solo una recta para la relación estequiométrica adecuada, siendo las demás representaciones curvas.

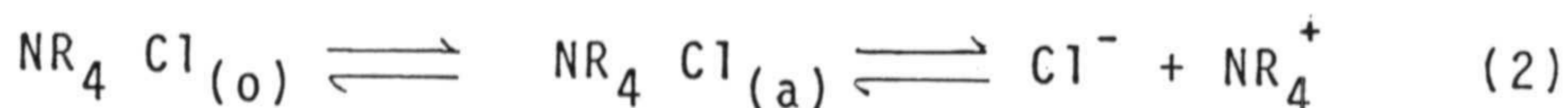
El fundamento de este método es el siguiente:

Tenemos dos disoluciones de partida de  $M$  y  $L$ , de concentraciones  $C_M$  y  $C_L$ , respectivamente. Llevamos en una serie de embudos de decantación hasta un volumen final de fase acuosa  $V_1$ , volúmenes iguales,  $V_0$ , de la disolución de  $M$  y volúmenes crecientes,  $V$ , de la de  $L$ , y se extraen con un volumen  $V_2$  de fase orgánica (disolución bencénica de cloruro de triocetilmetilamonio); se tendrán los siguientes equilibrios a considerar:

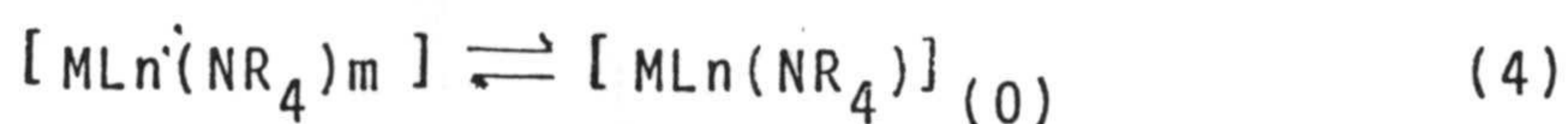
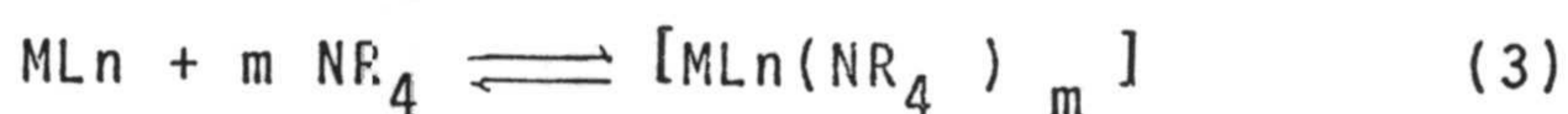
- 1) Formación del complejo entre el metal  $M$  y el ligando  $L$  en la fase acuosa:



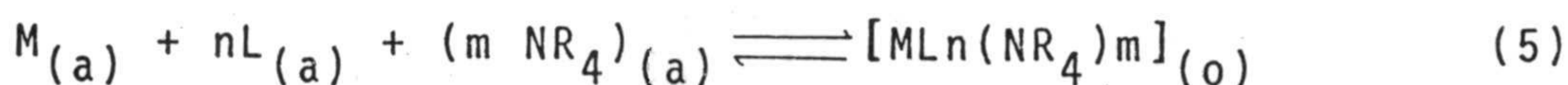
- 2) El reparto del cloruro de triocetilmetilamonio entre la fase orgánica y la fase acuosa, y la disociación del mismo en esta última fase:



- 3) La formación del par iónico entre el complejo y la resina en fase acuosa y su posterior extracción a la fase orgánica:



El proceso global de complejación-extracción del par iónico vendría dado por la suma de los equilibrios (1), (3) y (4)



al que corresponde una constante

$$K_c = \frac{[ML_n(NR_4)_m]_{(o)}}{[M]_{(a)} [L]_{(a)}^n [NR_4]_{(a)}} \quad (6)$$

Operando con concentraciones de resina en fase orgánica suficientemente elevadas puede suponerse que la concentración de resina en fase acuosa,  $[NR_4]_{(a)}$ , es prácticamente constante, independientemente de la posición del equilibrio de extracción.

Por lo tanto la ecuación (6) puede escribirse:

$$K_c = \frac{[ML_n(NR_4)_m]_{(o)}}{[M]_{(a)} [L]_{(a)}^n} \quad (7)$$

Las concentraciones analíticas de metal y de ligando en la fase acuosa serán, respectivamente

$$C_{AM} = C_M \cdot V_o/V_1 \quad \text{y} \quad C_{AL} = C_L \cdot V/V_1$$

Al alcanzarse el equilibrio, se cumplirá:

$$[M]_{(a)} = C_{AM} - [ML_n(NR_4)_m]_{(o)} \cdot V_2/V_1 \quad (8)$$



$$[L]_{(a)} = C_{AL} \cdot n [ML_n(NR_4)_m]_{(o)} \cdot V_2/V_1 \quad (9)$$

La absorbancia, A, de la fase orgánica valdrá:

$$A = [ML_n(NR_4)_m]_{(o)} \cdot \epsilon e \quad (10)$$

donde  $\epsilon$  es el coeficiente de absortividad molar de la asociación iónica a la longitud de onda de trabajo y "e" el espesor de la cubeta (1 cm).

De (10) se tiene:

$$ML_n(NR_4)_m(o) = A / \epsilon \quad (11)$$

Combinando las ecuaciones (7) (8) y (11) se obtiene

$$A = \frac{C_{AM} \cdot \epsilon}{V_2/V_1 + 1/K_C [L]^n_{(a)}} \quad (12)$$

Sustituyendo en (12)  $[L]_{(a)}$  por su valor dado en (9):

$$A = \frac{C_{AM} \cdot \epsilon}{V_2/V_1 + 1/K_C (C_{AL} \cdot n [ML_n(NR_4)_m]_{(o)} V_2/V_1)^n} \quad (13)$$

Si  $C_{AM} \gg [ML_n(NR_4)_m]_{(o)}$ , se puede despreciar  $[ML_n(NR_4)_m]_{(o)}$  frente a  $C_{AM}$ :

$$A = \frac{C_{AM} \cdot \epsilon}{V_2/V_1 + 1/K_C C_{AL}^n} = \frac{C_M V_0 \cdot \epsilon / V_1}{V_2/V_1 + V_1^n / K_C C_L^n V^n} \quad (14)$$

en donde se han sustituido  $C_{AM}$  y  $C_{AL}$  por sus respectivos valores. Operando a partir de (14) se obtiene:

$$\frac{1}{V^n} = \frac{C_M V_0 \epsilon K_c C_L^n}{V_1^{n+1}} \cdot \frac{1}{A} - \frac{K_c C_L^n V_2}{V_1^{n+1}}$$

La representación de  $1/V^n$  frente a  $1/A$  para distintos valores de  $n$  da, según Asmus, una línea recta para el valor de  $n$  correcto. La ordenada en el origen es:

$$- \frac{K_c C_L^n V_2}{V_1^{n+1}}$$

lo que nos permite calcular la constante global del proceso de complejación-extracción  $K_c$ , conocida la estequiometría correcta.

#### Método operatorio.

Se operó sobre disoluciones que contenían 1 ml de Mn(II)  $1,45 \cdot 10^{-3}$  M y volúmenes crecientes de 3BrBHA  $5 \cdot 10^{-3}$  M para un volumen final de fase acuosa de 20 ml. Las disoluciones fueron extraídas con 10 ml de disolución  $5 \cdot 10^{-3}$  M de Adogén 464 en benceno.

Los resultados obtenidos se exponen en la tabla A-5-6 y se representan en las figuras 5.10 y 5.11 para longitudes de onda de 450 nm y 530 nm respectivamente.

Como puede observarse se obtiene una línea recta para  $n=3$ , lo cual indica que el ácido 5BrBHA y el Mn(II) reaccionan en la relación estequiométrica 1:3 (Mn:3Br BHA).

La recta se ajusta por mínimos cuadrados, obteniéndose:



b	m	r
$-4,05 \cdot 10^9$	2,518	0,9988

b: ordenada en el origen

m: pendiente

r: coeficiente de correlación

A partir de la ordenada en el origen el valor de la constante  $K_c$  resulta ser:

$$\frac{-K_c C_L^n V_2}{V_1^{n+1}} = -4,06 \cdot 10^9 \cdot 1^3; \quad K_c = \frac{4,06 \cdot 10^9 V_1^{n+1}}{C_L^n V_2}$$

Sustituyendo  $V_1 = 10^{-2} L$

$$C_L = 5 \cdot 10^{-3} M$$

$$V_2 = 2 \cdot 10^{-2} L$$

$$n = 3$$

se obtiene  $K_c = 5,20 \cdot 10^{11}$ .

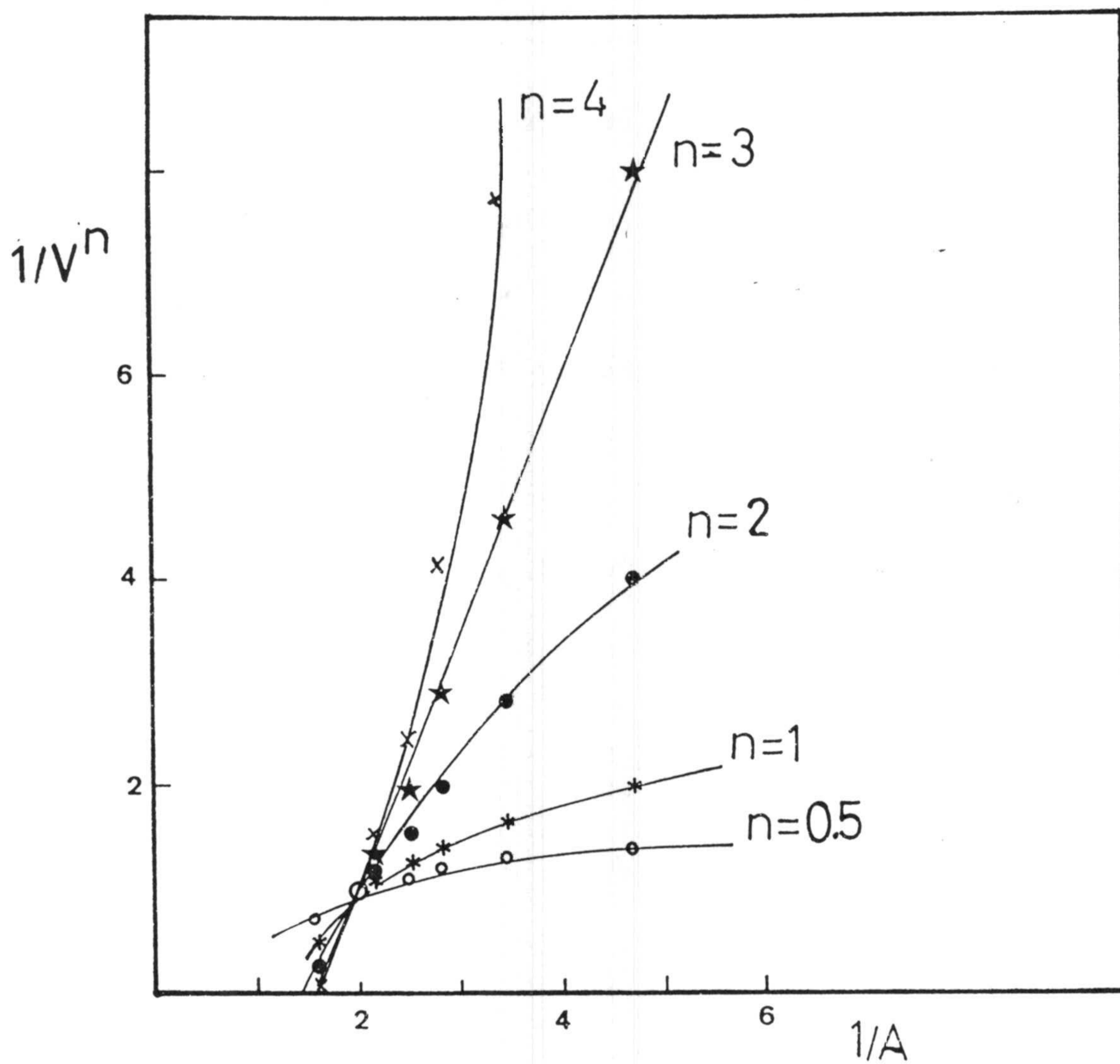


Figura 5.10.- Estequiometría del complejo Mn-3BrBHA - Adogén en benceno.- Método de Asmus.  $[Mn(II)] = 7,3 \cdot 10^{-5} M$ ;  $[NaCl] = 0,1 M$ ;  $[Adogén\ 464] = 5,0 \cdot 10^{-3} M$ ;  $pH = 10,2$ ; ;  $V_w/V_o = 2$ ;  $\lambda = 450\ nm$ .



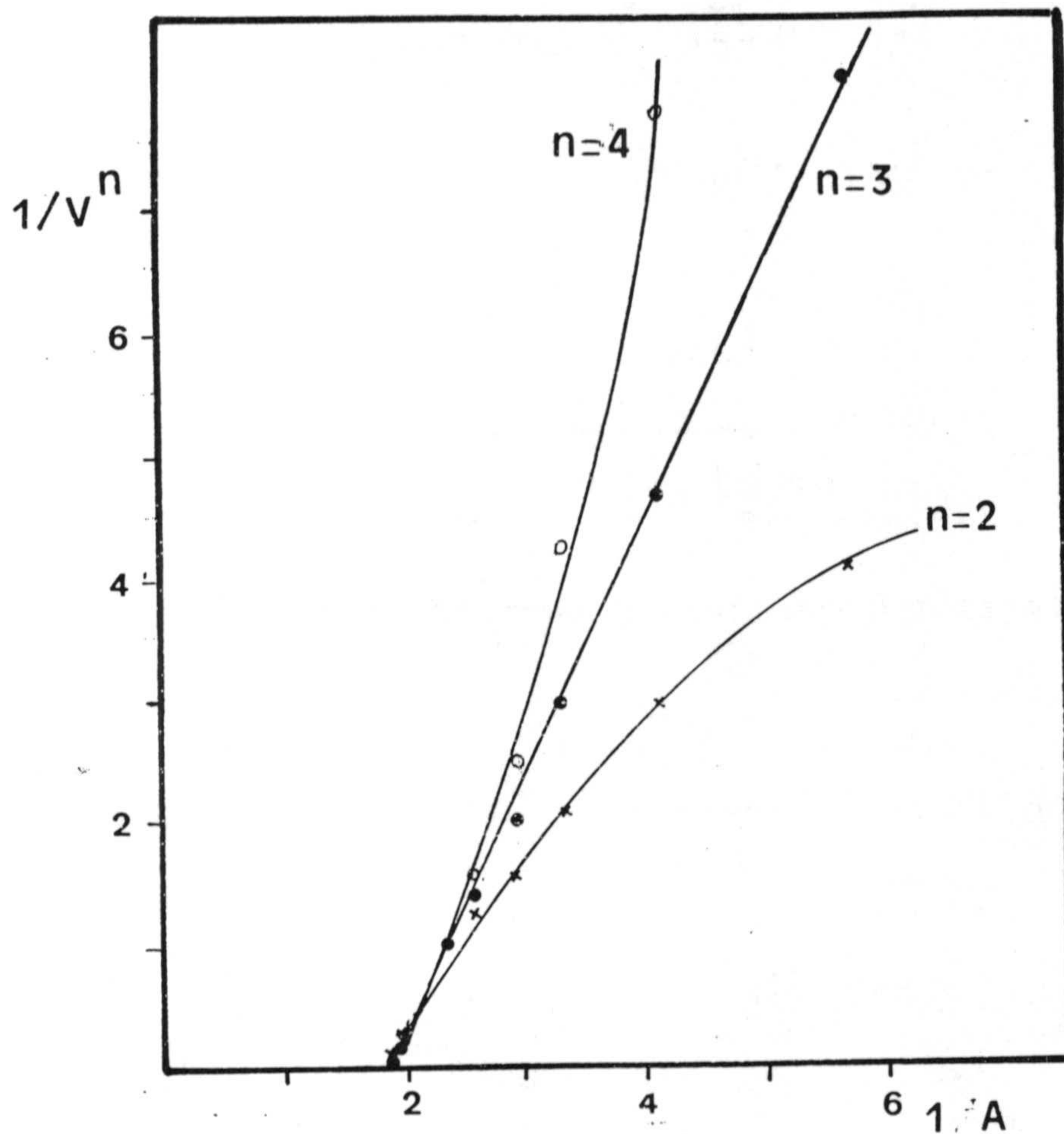
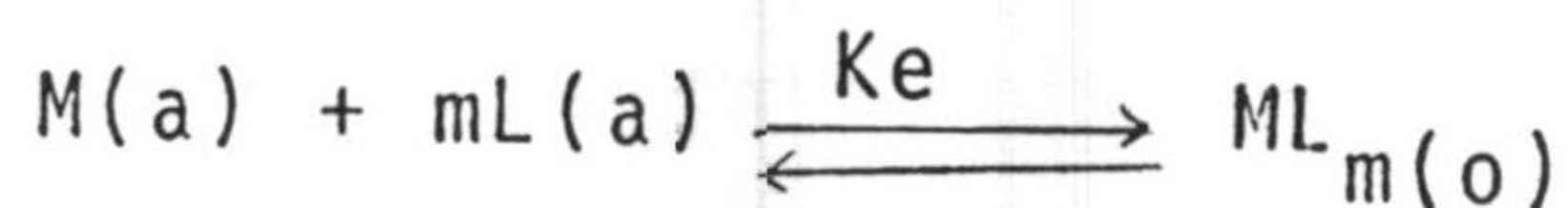


Figura 5.11.- Estequiometría del complejo Mn-3BrBHA-Adogén en benceno.- Método de Asmus.  $[Mn(II)] = 7,3 \cdot 10^{-5} M$ ;  $[NaCl] = 0,1 M$ ;  $[Adogén\ 464] = 5,0 \cdot 10^{-3} M$ ;  $pH = 10,2$ ;  $V_w/V_o = 2$ ;  $\lambda = 530\text{ nm}$ .

## Método del cambio de equilibrio

Dado el equilibrio de formación y extracción de un complejo mononuclear:



la constante de extracción del complejo vendrá dada por la expresión

$$K_e = \frac{[ML_m]_o}{[M]_a [L]_a^m}$$

Si tomamos logaritmos y reordenamos:

$$\log K_e = \log \frac{[ML_m]_o}{[M]_a} - m \log [L]_a$$

$$\log \frac{[ML_m]_o}{[M]_a} = \log K_e + m \log [L]_a$$

Para cada concentración de ligando obtendremos un valor de absorbancia,  $A$ , que será proporcional a la concentración de complejo en la fase orgánica, mientras que la diferencia  $A_m - A$  será proporcional a la concentración de metal en la fase acuosa, siendo  $A_m$  la absorbancia máxima del complejo.



Según esto, la expresión anterior quedará de la siguiente forma:

$$\log \frac{A}{A_m - A} = \log K_e + m \log [L]_0$$

Representando gráficamente  $\log(A / A_m - A)$  en función de  $\log[L]_0$ , se obtiene una línea recta cuya pendiente nos dá la estequiometría del complejo,  $m$ . Por otro lado, de la ordenada en el origen podemos calcular el valor de la constante  $K_e$ .

Los datos necesarios para poder aplicar este método nos los proporciona la experiencia realizada en el estudio de la influencia de la concentración de reactivo sobre la formación del complejo. De ella tomamos los valores de absorbancia para diferentes concentraciones de 3Br BHA que nos define el primer tramo recto de la curva.

En la tabla A-5-7 se encuentran los valores obtenidos para  $\lambda = 450$  nm y se representan en la fig. 5.12. Aplicando el método de mínimos cuadrados obtenemos los siguientes parámetros:

ordenada en el origen	=	10.995
pendiente	=	2.90
coeficiente de correlación	=	0,9976

Por tanto la estequiometría del complejo Mn-3BrBHA encontrada es 1:3 (Mn:3BrBHA).

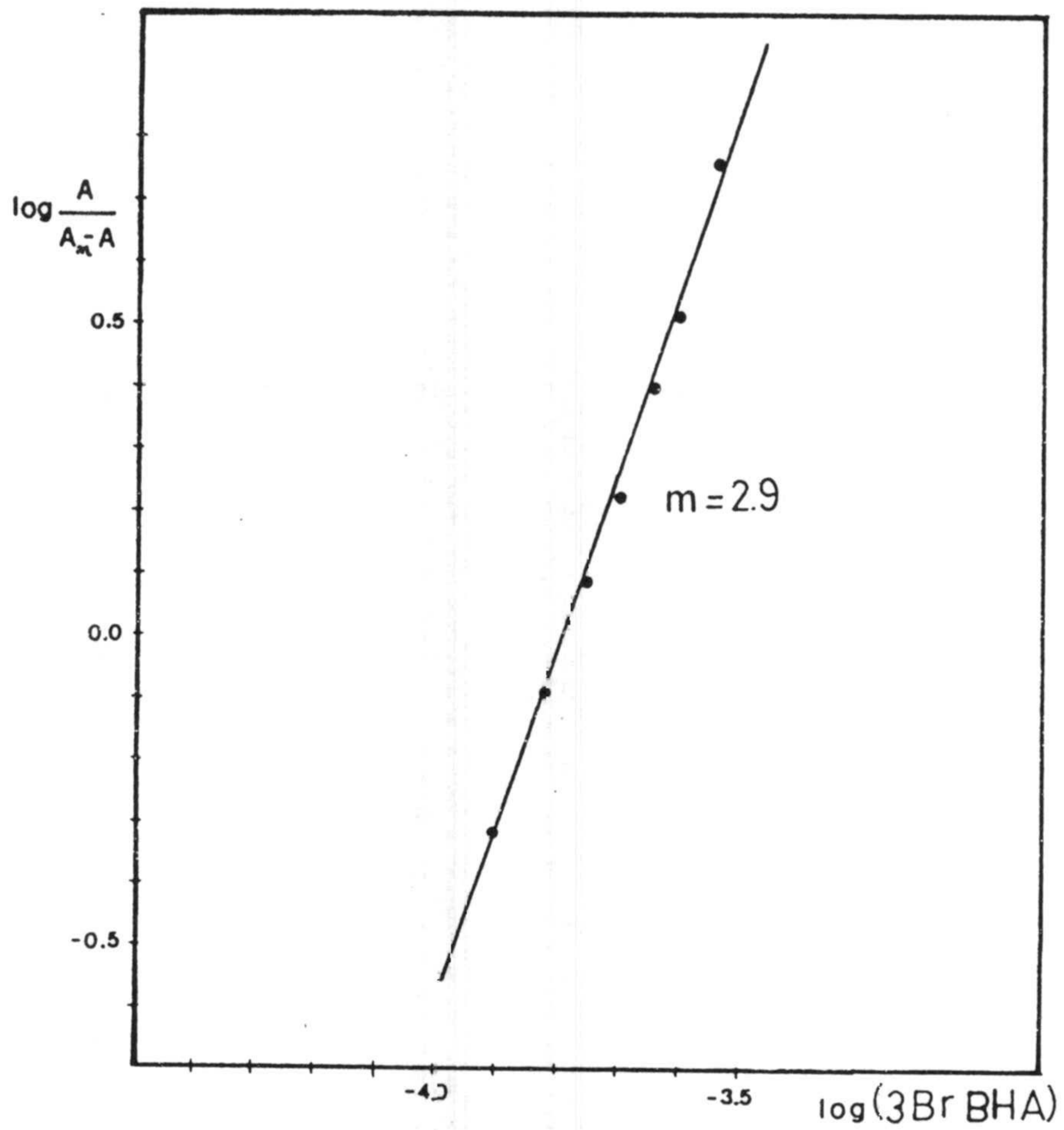


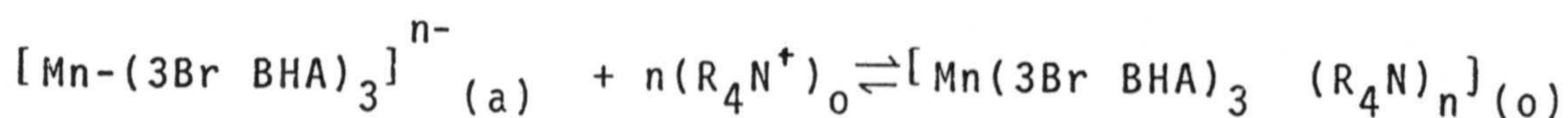
Figura 5.12.- Estequiometría del complejo Mn-3BrBHA- Adogén en benceno.- Método del cambio de equilibrio.  
 $[\text{Mn(II)}] = 7,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ;  $[\text{Adogén 464}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ;  
 $\lambda = 450 \text{ nm}$ .



5.4.2. Determinación de la estequiometría de la asociación iónica Mn-3Br BHA : Adogén 464 .

La estequiometría de la asociación iónica [Mn-3BrBHA] : [Adogén 464, fue establecida por aplicación de los métodos espectrofotométricos del cambio de equilibrio (152) de Asmus (151) y de Bent-French (153).

Se trata de obtener "n", el número de moles de resina por cada mol de manganeso, según el siguiente esquema de reacción:



Método del cambio de equilibrio.

El fundamento teórico ha sido expuesto en el apartado 5.4.1 de esta Memoria y los datos necesarios para aplicar este método los tomamos del estudio realizado sobre la influencia de la concentración de Adogén (apartado 5.2.8), siendo constantes las concentraciones de metal y de reactivo (Tabla A-5-3).

En la tabla A-5-8 se exponen los resultados y se representan en la figura 5.13 para una longitud de onda de 450 nm.

Se obtiene una línea recta, a la que corresponden los siguientes parámetros, obtenidos mediante ajuste por mínimos cuadrados:

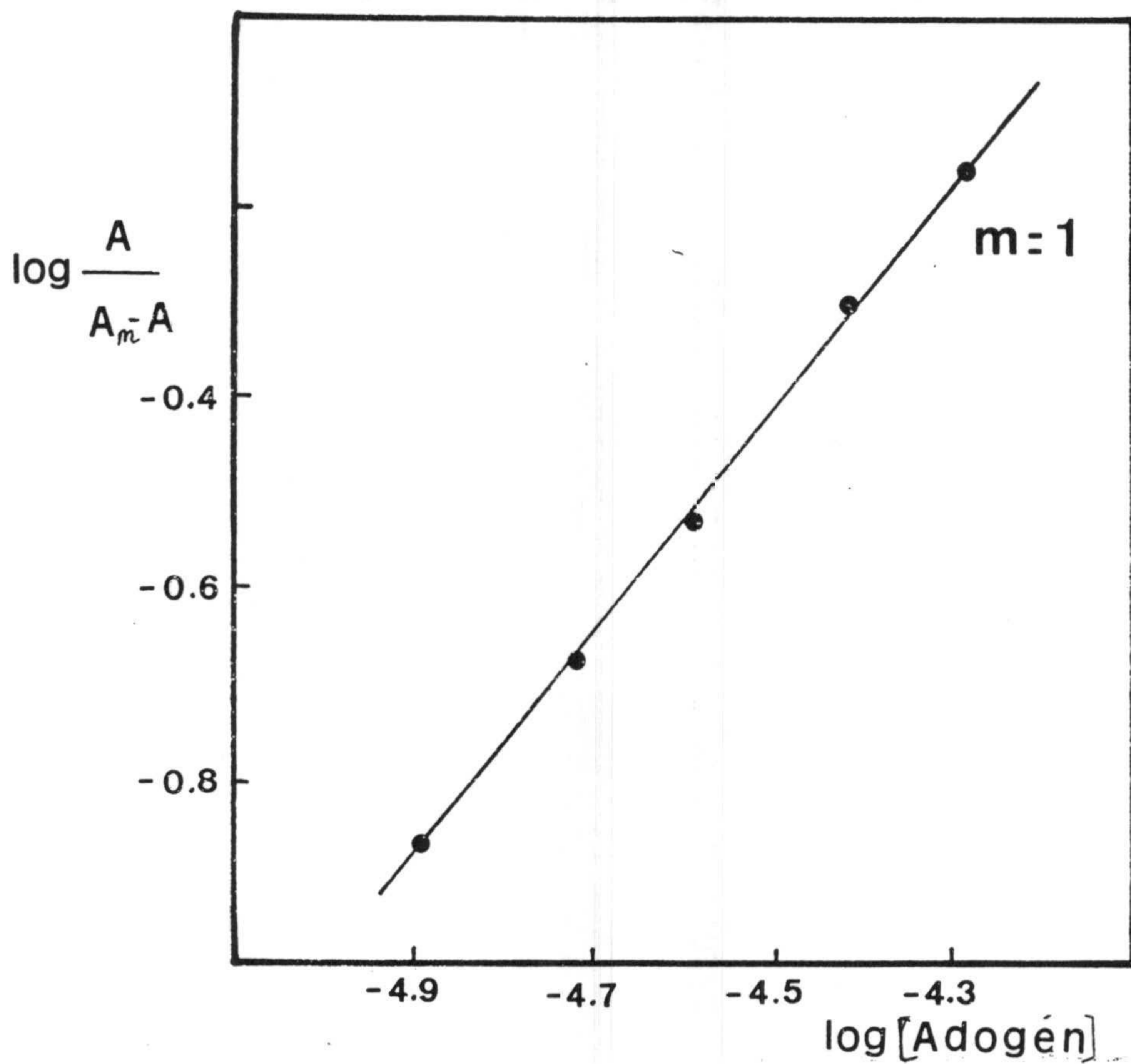


Figura 5.13.- Estequiometría de la asociación iónica  $[\text{Mn} - 3\text{BrBHA}] : [\text{Adogén } 464]$ .- Método del cambio de equilibrio.  $[3\text{BrBHA}] = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{Mn(II)}] = 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$ ;  $\lambda = 450 \text{ nm}$ .



b	m	r
5,01	1,20	0,9993

b = Ordenada en el origen  
 m= pendiente de la recta  
 r= coeficiente de correlación

Por consiguiente, el complejo Mn-3Br BHA soporta una carga negativa.

#### Método de Asmus

El fundamento de este método se expuso en el apartado 5.3.1 de esta Memoria.

Se operó sobre disoluciones que eran  $7,3 \cdot 10^{-5}$  M en Mn(II) y  $7,5 \cdot 10^{-4}$  M en 3-Br BHA y a pH 10,2. 20 ml de estas disoluciones se extrajeron con 10 ml de disolución bencénica de Adogén de diferentes concentraciones. Los resultados obtenidos se recogen en en la Tabla A-5-9 y se representan en la figura 5.14 para  $\lambda = 450$  nm.

Se obtiene una recta para  $n=1$ , lo cual indica que el complejo Mn-3BrBHA es monovalente negativo.

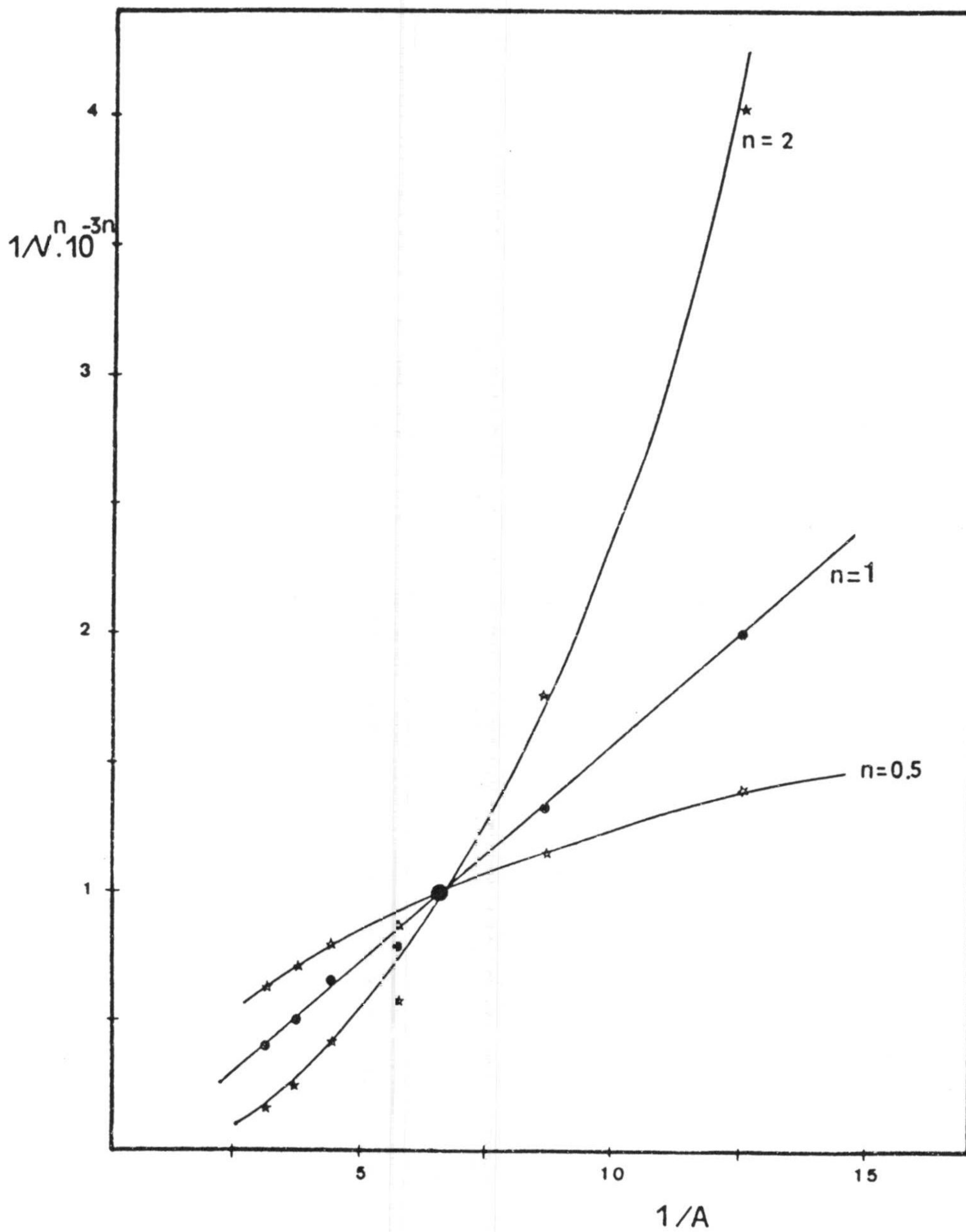


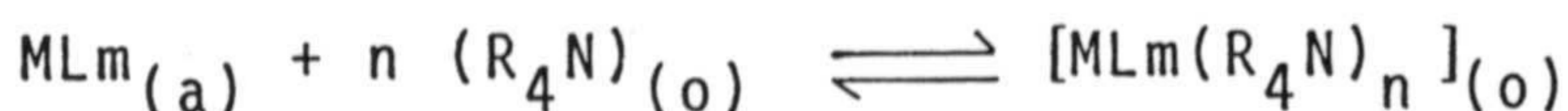
Figura 5.14.- Estequiometría de la asociación iónica Mn-3BrBHA : Adogén 464 .- Método de Asmus.  
 $[3\text{Br-BHA}] = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{Mn(II)}] = 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$ ;  $\lambda = 450 \text{ nm}$ .



### Método de Bent-French.

Este método es aplicable a complejos muy disociados. En éste caso, para establecer la estequiometría de la asociación iónica, basta considerar que se trata de un complejo de ligando mixto.

Consideremos el equilibrio:



al que corresponde la constante:

$$K_c = \frac{[\text{MLm}(\text{R}_4\text{N})_n]_{(o)}}{[\text{MLm}]_{(a)} [(\text{R}_4\text{N})_{(o)}]^n} \quad (1)$$

Tomando logaritmos en esta expresión:

$$\log [\text{MLm}(\text{R}_4\text{N})_n]_{(o)} = \log K_c + \log [\text{MLm}]_{(a)} + n \log [(\text{R}_4\text{N})_{(o)}]$$

Si este complejo (asociación iónica) está muy disociado, se puede tomar  $[\text{MLm}]_{(a)} = \text{cte} = \text{concentración total de complejo}$   
 $[\text{MLm}(\text{R}_4\text{N})_n]_{(o)} = A/\epsilon$  y  $\log [\text{MLm}(\text{R}_4\text{N})_n]_{(o)} = \log A - \log \epsilon$ .

Si, manteniendo constante la concentración total de complejo MLm, se preparan una serie de disoluciones acuosas que se extraen con disoluciones de resina en fase orgánica de concentración variable, y se representa gráficamente la expresión

$$\log A = \log \epsilon + \log K_c + \log [\text{MLm}]_{(a)} + n \log [(\text{R}_4\text{N})_{(o)}]$$

se obtendrá una línea recta cuya pendiente  $n$  permite pues, establecer la estequiometría de la asociación iónica de  $K_e$ .

### Método operatorio.

Se realizan una serie de extracciones manteniendo constantes todas las variables excepto la concentración de Adogén 464. Los datos obtenidos son los correspondientes a la experiencia realizada para estudiar la influencia de la concentración de Adogén 464 (apartado 5.2.8). Dichos datos se encuentran recogidos en la tabla A-5-9. En la figura 5.15 se representa  $\log[A]$  frente a  $\log[\text{Adogén 464}]$  y los valores que se obtiene ajustando la recta por mínimos cuadrados son:

$$\text{pendiente} = 0,94$$

$$\text{ordenada en el origen} = -3,23$$

Lo cual nos dice que  $n = 1$  y por tanto el complejo Mn-3Br BHA soporta una carga negativa.



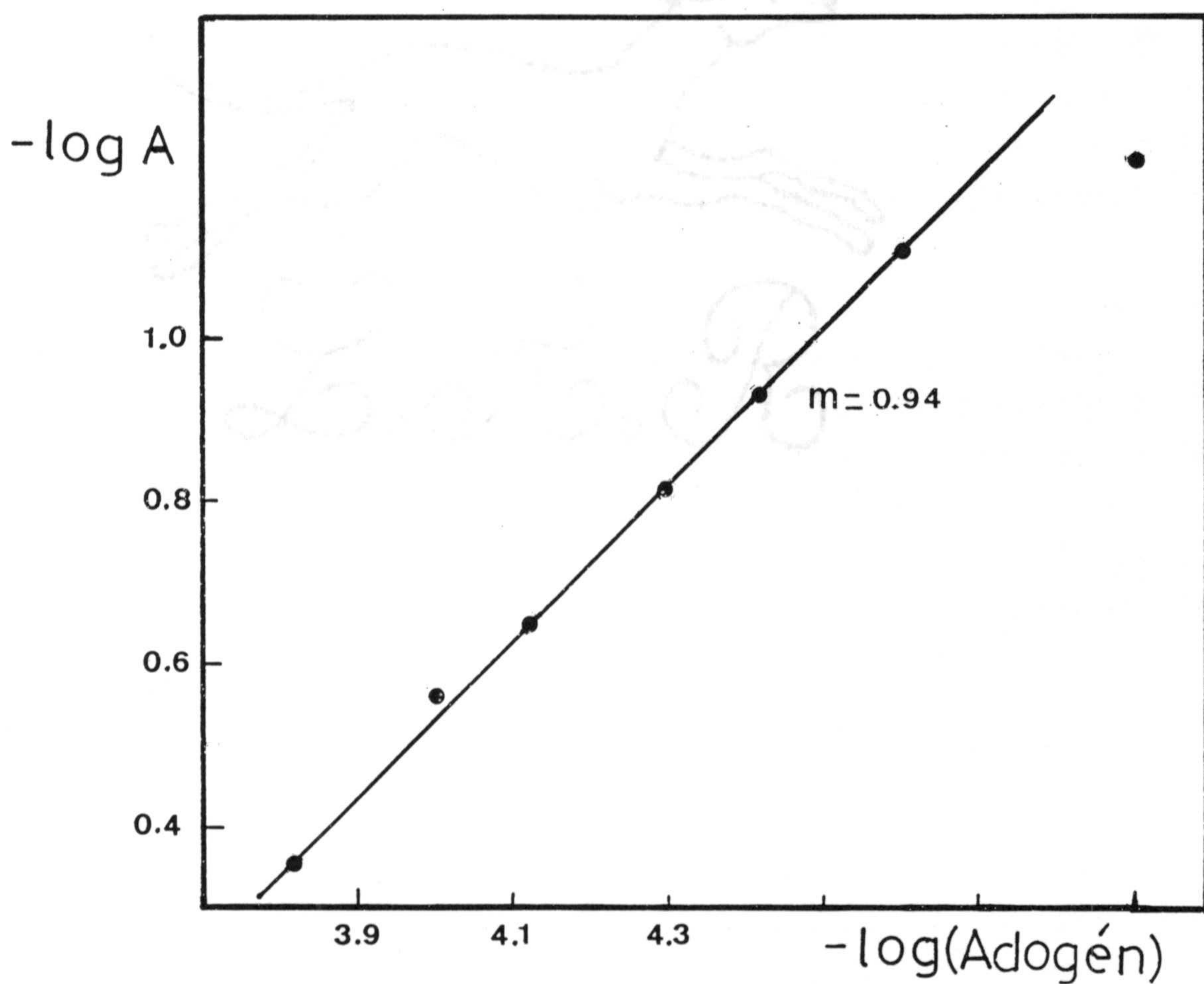


Figura 5.15.- Estequiometría de la asociación iónica Mn-3BrBHA] : [Adogén 464] .- Método de Bent-French. [3BrBHA] =  $7,5 \cdot 10^{-4}$  M; [Mn(II)] =  $7,3 \cdot 10^{-5}$  M; [NaCl] = 0,1 M;  $\lambda = 450$  nm.

### 5.4.3. Discusión de los resultados.

Los métodos que se han aplicado para la estequiometría del complejo Mn-3BrBHA indican una estequiometría 3:1 la cual coincide con la encontrada por diversos autores (March (108,111) y González (149)) que han trabajado con Mn(II) y otros hidroxámicos.

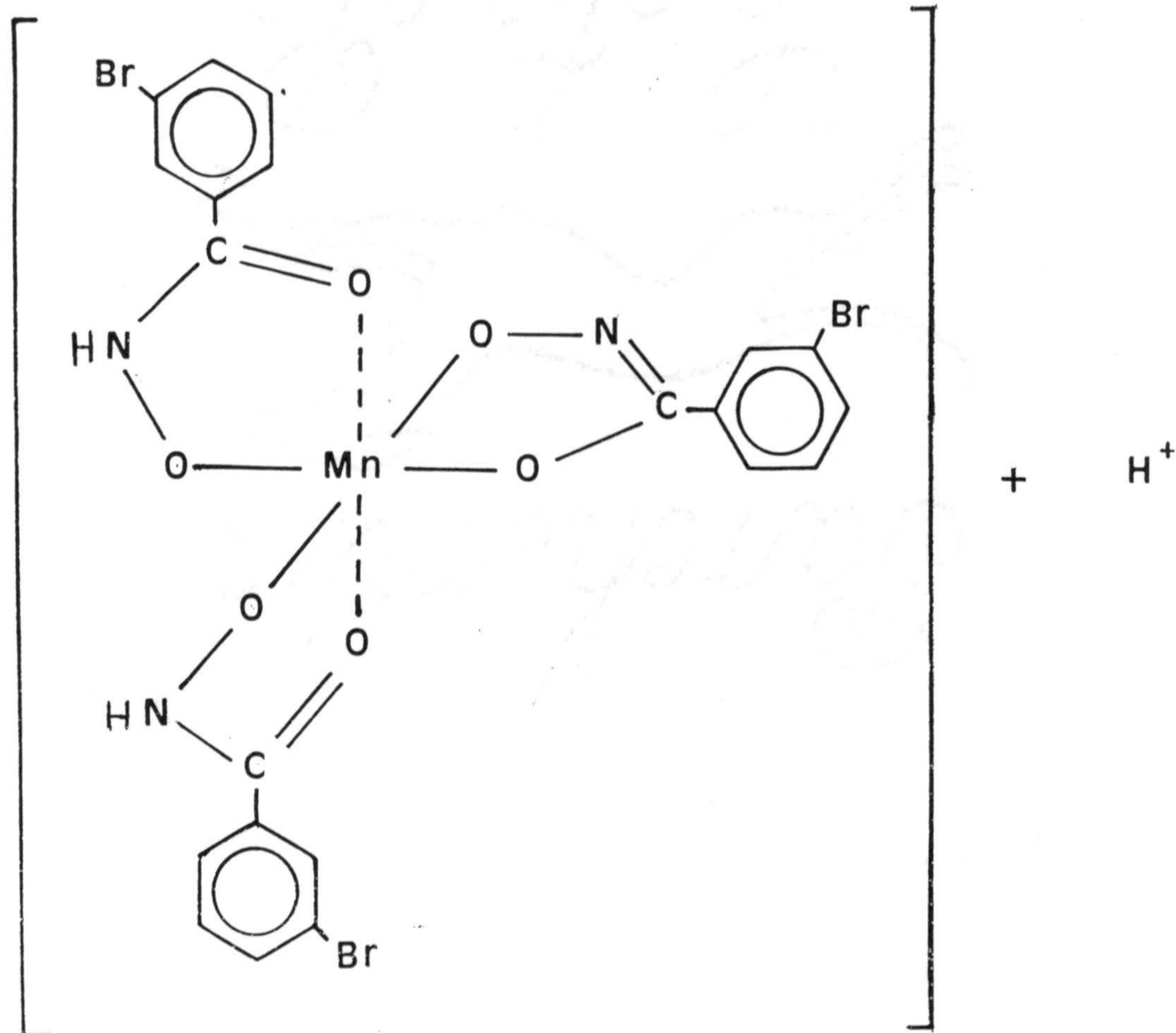
Los métodos de Yoe-Jones y Job fueron aplicados también para determinar esta estequiometría pero apuntaban un resultado de 4:1 (3Br BHA: Mn) , lo que supone que el complejo formado es poco estable.

En cuanto a la estequiometría de la asociación iónica Mn-3BrBHA : Adogén hay unanimidad en el resultado obtenido con todos los métodos ensayados y el resultado encontrado es una estequiometría 1:1 (Mn-3Br BHA) : Adogén).

Esto quiere decir que el complejo extraído es monovalente negativo y esta carga negativa puede explicarse si se admite que las tres moléculas de ácido hidroxámico están en forma ceto y el manganeso tiene valencia +2.

Sin embargo, en bibliografía (107, 108, 109, 110 y 111) se admite que el Mn(II) es oxidado en medio básico a trivalente positivo. Si aceptamos este hecho para poder explicar la estequiometría de este complejo, tenemos que suponer que de las tres moléculas de hidroxámico que intervienen en el complejo, dos de ellas están en forma ceto y una en forma enol según la estructura:

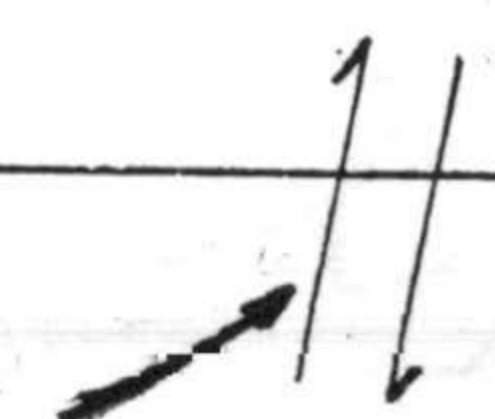
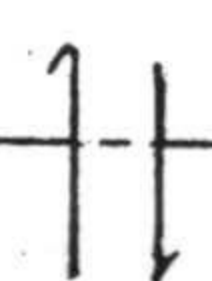
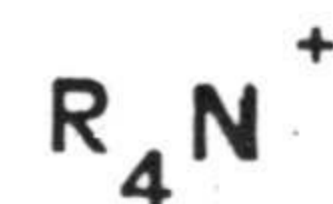
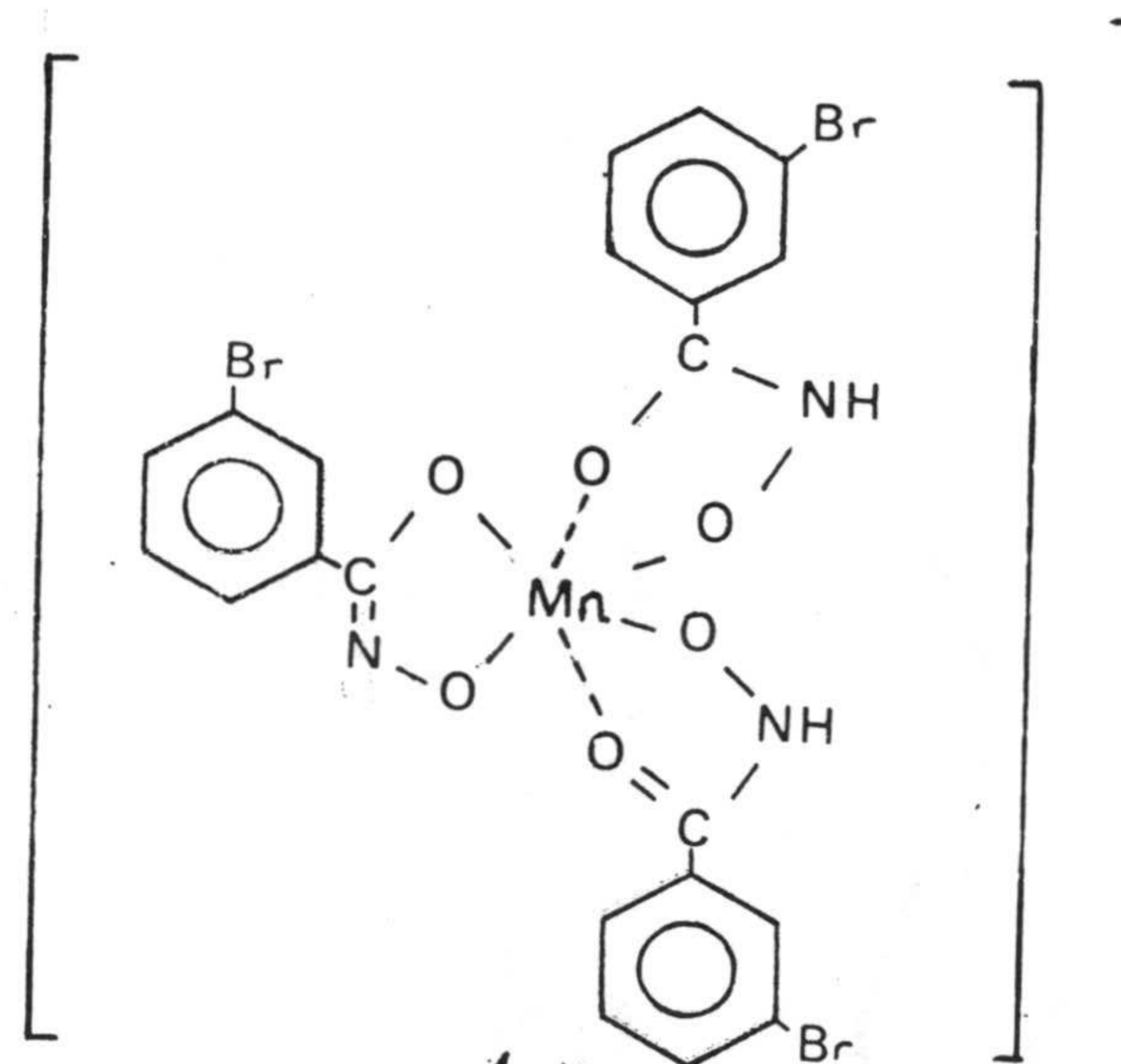
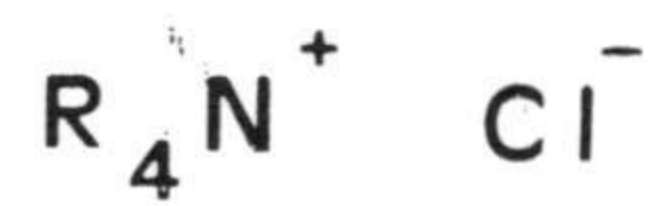




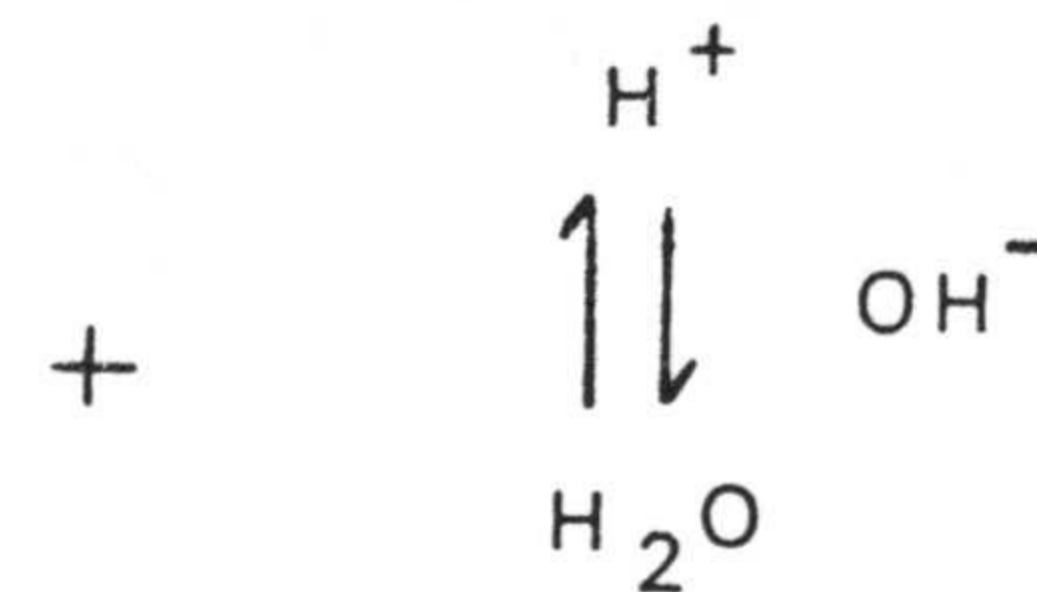
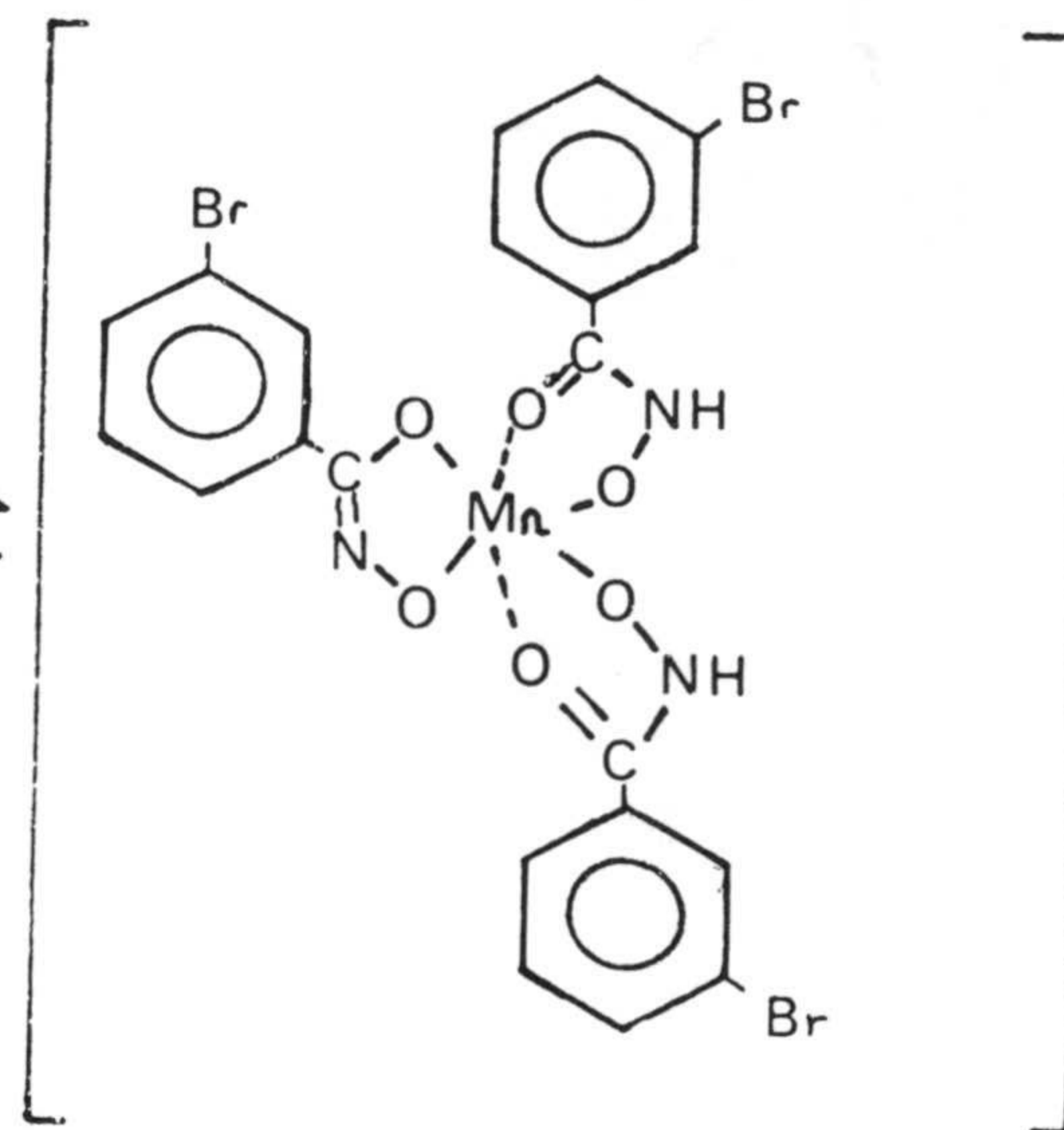
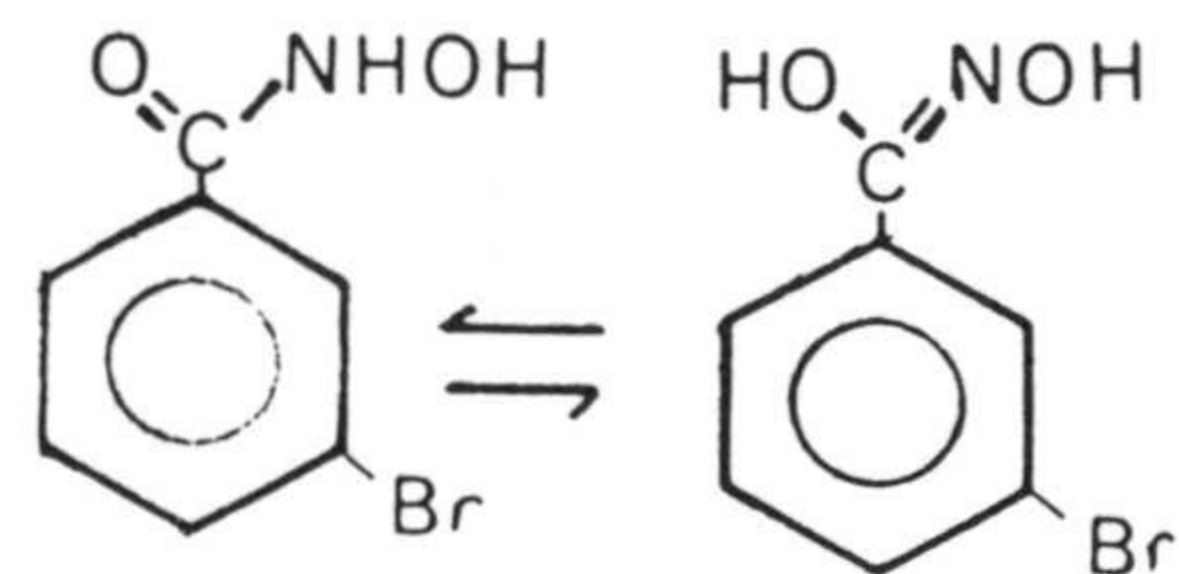
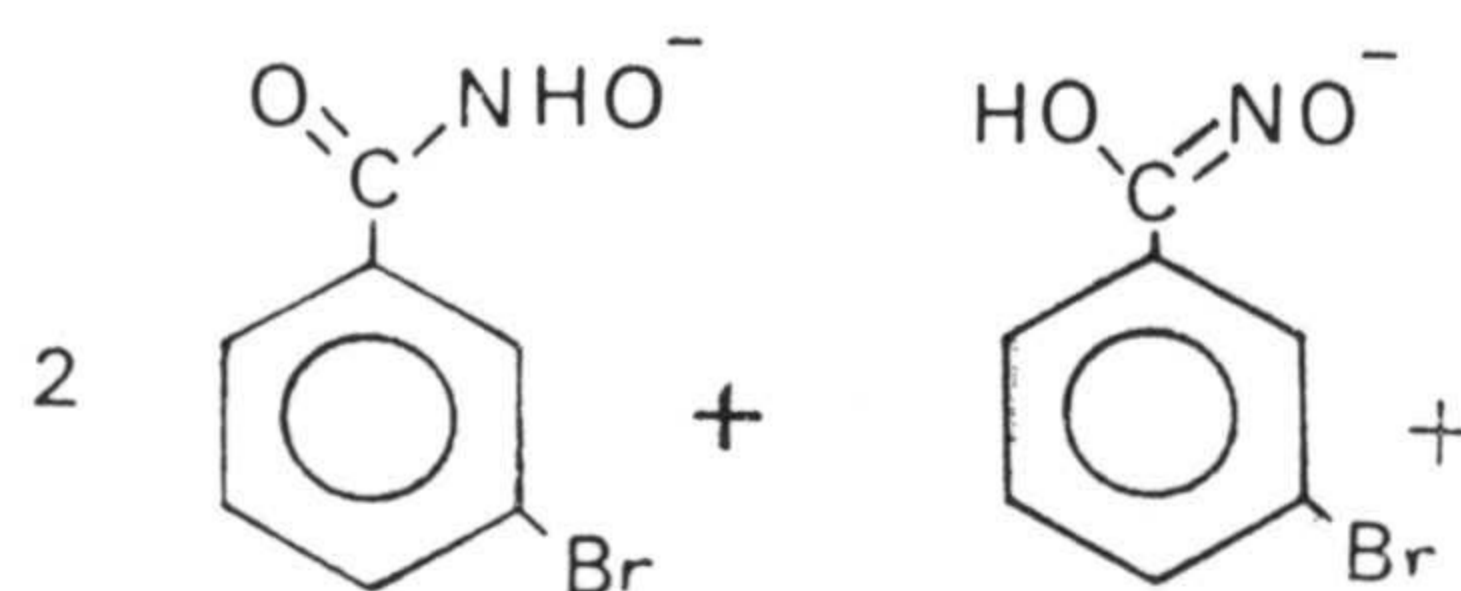
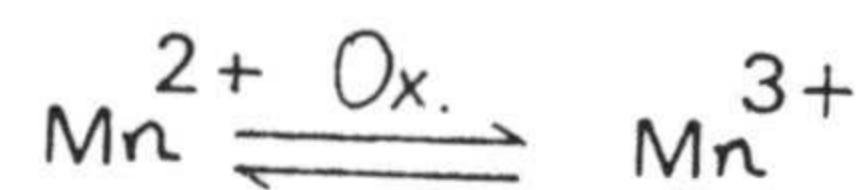
Esta estequiometría concuerda perfectamente con los resultados obtenidos al efectuar el estudio de la distribución del complejo entre agua y disolución bencénica de Adogén 464 (apartado 5.3), pues el número de hidrogenoiones involucrados en el proceso de complejación por mol de manganeso es 1 (los otros tres hidrogenoiones que han de liberarse se disociaron previamente a la formación del complejo, dado el pH del medio).

A partir de los resultados obtenidos, se podría proponer el siguiente esquema para el proceso de formación del complejo y extracción del mismo.

FASE ORGANICA



FASE ACUOSA





CAPITULO VI

DETERMINACION EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICA DE  
MANGANESO(II) CON ACIDO 3-BROMOBENZOHIDROXAMICO

6.- DETERMINACION EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICA DE Mn(II) CON ACIDO 3-BROMOBENZOHIDROXAMICO (3BrBHA).

A través de los estudios realizados en el capítulo anterior se han establecido las condiciones óptimas de extracción del sistema Mn-3BrBHA-Adogén 464 en benceno. Estas condiciones se resumen en la Tabla 6-1.

TABLA 6-1

Condiciones óptimas de extracción para el sistema Mn-3Br BHA-Adogén 464

pH	=	10.2
Volumen $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{=}$	=	10 ml
[tampón]	=	$3,9 \cdot 10^{-2} \text{M}$
[Adogén 464]	=	$5 \cdot 10^{-3} \text{M}$
[Reactivo]/ [Mn(II)]	=	10
Orden adición	=	C + R + T
[NaCl]	=	0,1 M
Tiempo agitación	=	30 minutos
Vw/Vo	=	2

A partir de estos datos se llevan a cabo una serie de experiencias con el fin de establecer las condiciones para un nuevo método extracto-espectrofotométrico de determinación de Mn(II), basado en la lectura de las absorbancias de la asociación iónica [3R:1Mn:1Adogén 464] extraído en benceno.

A continuación se resumen y discuten los resultados obtenidos en este estudio.



## 6.1.- CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE BEER.

Le ley de Beer se estableció sobre disoluciones acuosas que contenían 3 ml de disolución de 3Br BHA  $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , cantidades variables de Mn(II)  $3,64 \cdot 10^{-4} \text{M}$  para obtener concentraciones finales comprendidas entre 0,5 y 6 ppm, 10 ml de disolución reguladora  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$   $C_T = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{M}$  de pH = 10.2 y agua desionizada hasta un volumen final de 20 ml.

Las disoluciones así preparadas se extraen con 10 ml de disolución bencénica de Adogén 464  $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , y se agitan durante treinta minutos. Una vez separadas las fases, se centrifuga la fase orgánica durante 5 minutos y se mide la absorbancia de los extractos así obtenidos a 450 nm y 530 nm, frente a un blanco de disolución bencénica de Adogén 464  $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ .

Los resultados obtenidos se reúnen en la Tabla A-6-2 y se representan en la fig. 6.1.

Puede observarse un buen cumplimiento de la ley de Beer en todo el rango de concentraciones de Mn(II) estudiado.

Los datos obtenidos del ajuste por mínimos cuadrados se recogen en la Tabla 6-2.

TABLA 6-2

Ajuste por mínimos cuadrados

$\lambda = 450 \text{ nm}$	$\lambda = 530 \text{ nm}$
$b = 0,0082$	$b = 0,00419$
$m = 0,1674$	$m = 0,145$
$r = 0,9998$	$r = 0,9998$



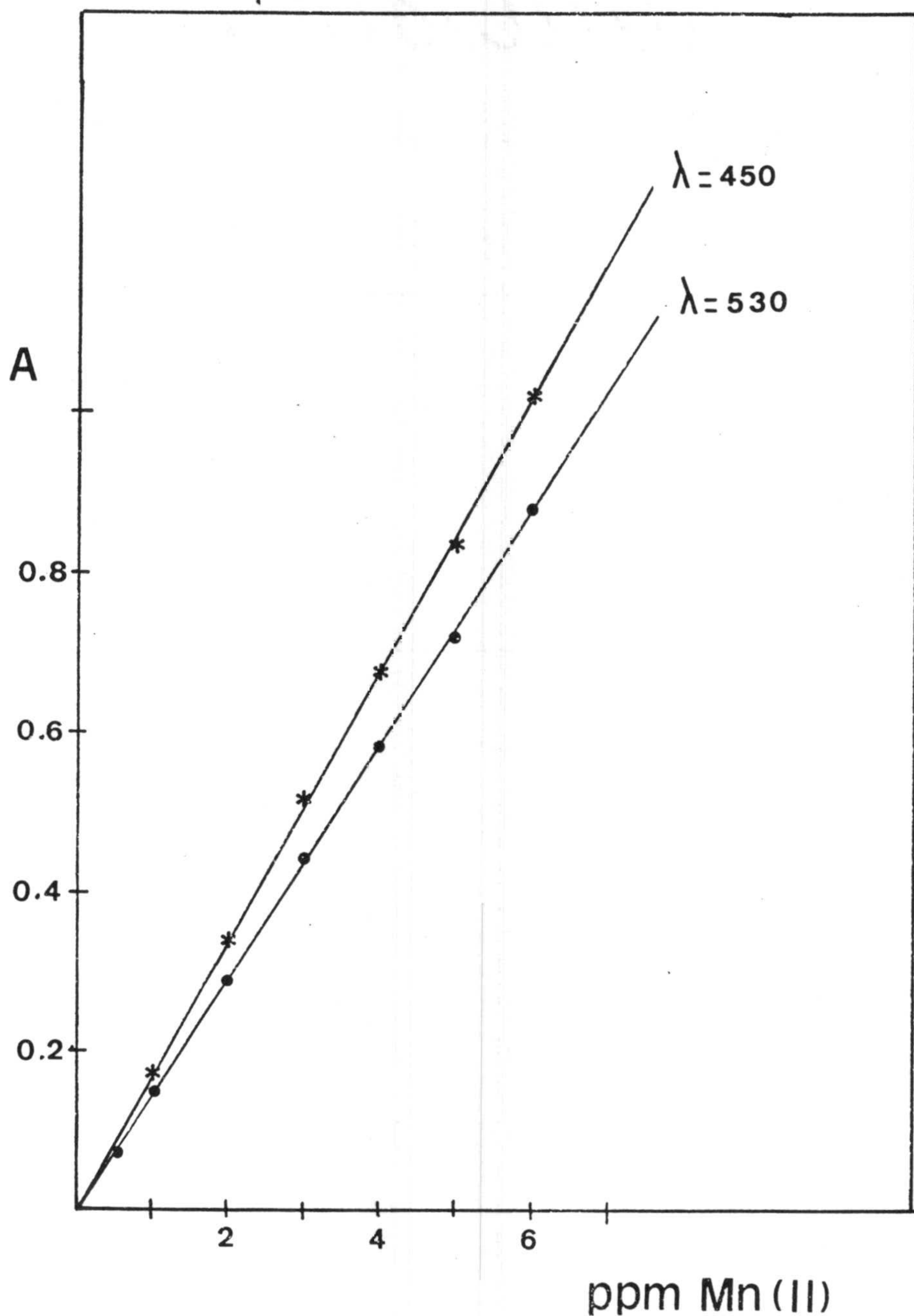


Figura 6.1.- Cumplimiento de la ley de Beer de la asociación iónica [Mn-3BrBHA] : [Adogén 464] en benceno.- [3BrBHA] =  $7,5 \cdot 10^{-4}$  M; [NaCl] = 0,1 M; [Adogén 464] =  $5,0 \cdot 10^{-3}$  M; pH = 10,2;  $V_w/V_0 = 2$ ;  $\lambda_1 = 450$  nm;  $\lambda_2 = 530$  nm. (Tabla A-6-1)

### Coeficiente de absortividad molar aparente.

A partir de los datos correspondientes al cumplimiento de la ley de Beer, se calcula para el coeficiente de absortividad molar aparente un valor de  $\epsilon = 8700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , para  $\lambda = 450 \text{ nm}$  y  $\epsilon = 7900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , para  $\lambda = 530 \text{ nm}$ .

### Indice de Sandell.-

Se define como el número de microgramos de sustancia por mililitro de disolución necesarios para conseguir una absorbancia de 0,001, en cubeta de 1,0 cm de espesor. Se calcula a partir de la expresión:

$$S = \frac{\text{Peso atómico}}{\epsilon}$$

que aplicada a la reacción en estudio da el siguiente valor ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ):

$$S = 6,30 \cdot 10^{-3} \quad \text{para } \lambda = 450 \text{ nm. y}$$

$$S = 6,95 \cdot 10^{-3} \quad \text{para } \lambda = 530 \text{ nm.}$$

### Zona de mínimo error.- Representación de Ringbom.

Para determinar la zona de mínimo error espectrofotométrico se construye la gráfica de Ringbom, fig. 6.2, a partir de los resultados obtenidos en la ley de Lambert-Beer y que nos permite obtener los datos de la tabla A-6-2.

En dicha gráfica se observa un tramo recto comprendido entre 1,6 y 4,0 ppm de Mn(II), que corresponde a la zona de mínimo error espectrofotométrico.



Se opera de igual forma para  $\lambda = 530$  nm y de la figura 6.3 se obtiene una zona de mínimo error espectrofotométrico comprendido entre 1,25 y 6,0 ppm de Mn(II).

El error relativo calculado según la expresión de Ringbom:

$$Er = \frac{2,303 \log C_1/C_2}{\Delta T (\%)} \cdot 100$$

es 2,63 % para  $\lambda = 450$  nm y 2,68 % para  $\lambda = 530$  nm.

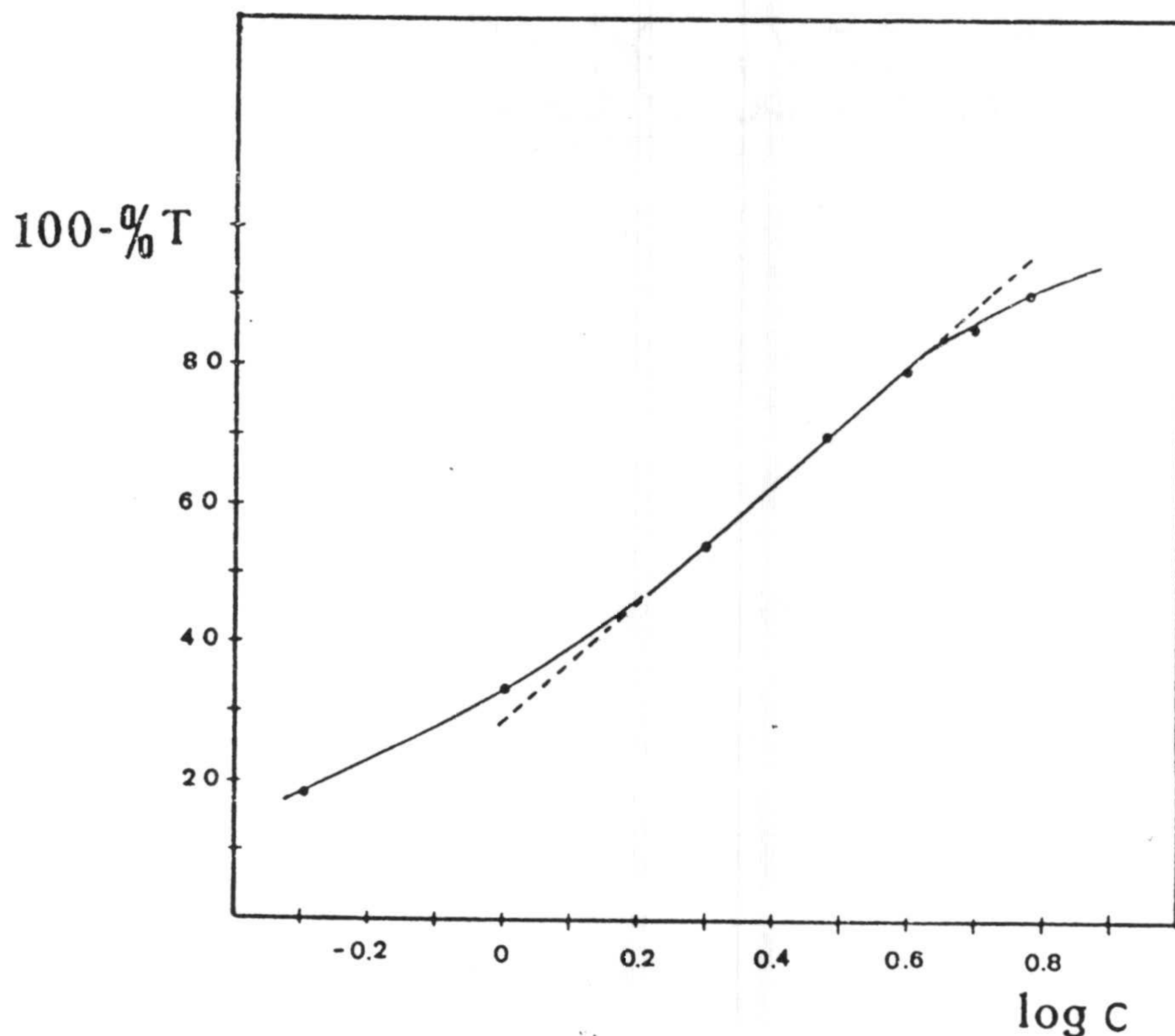


Figura 6.2.- Asociación iónica Mn-3BrBHA : Adogén 464 en benceno.- Representación de Ringbom. 450 nm;  $V_w/V_o = 2$  (Tabla A-6-2).

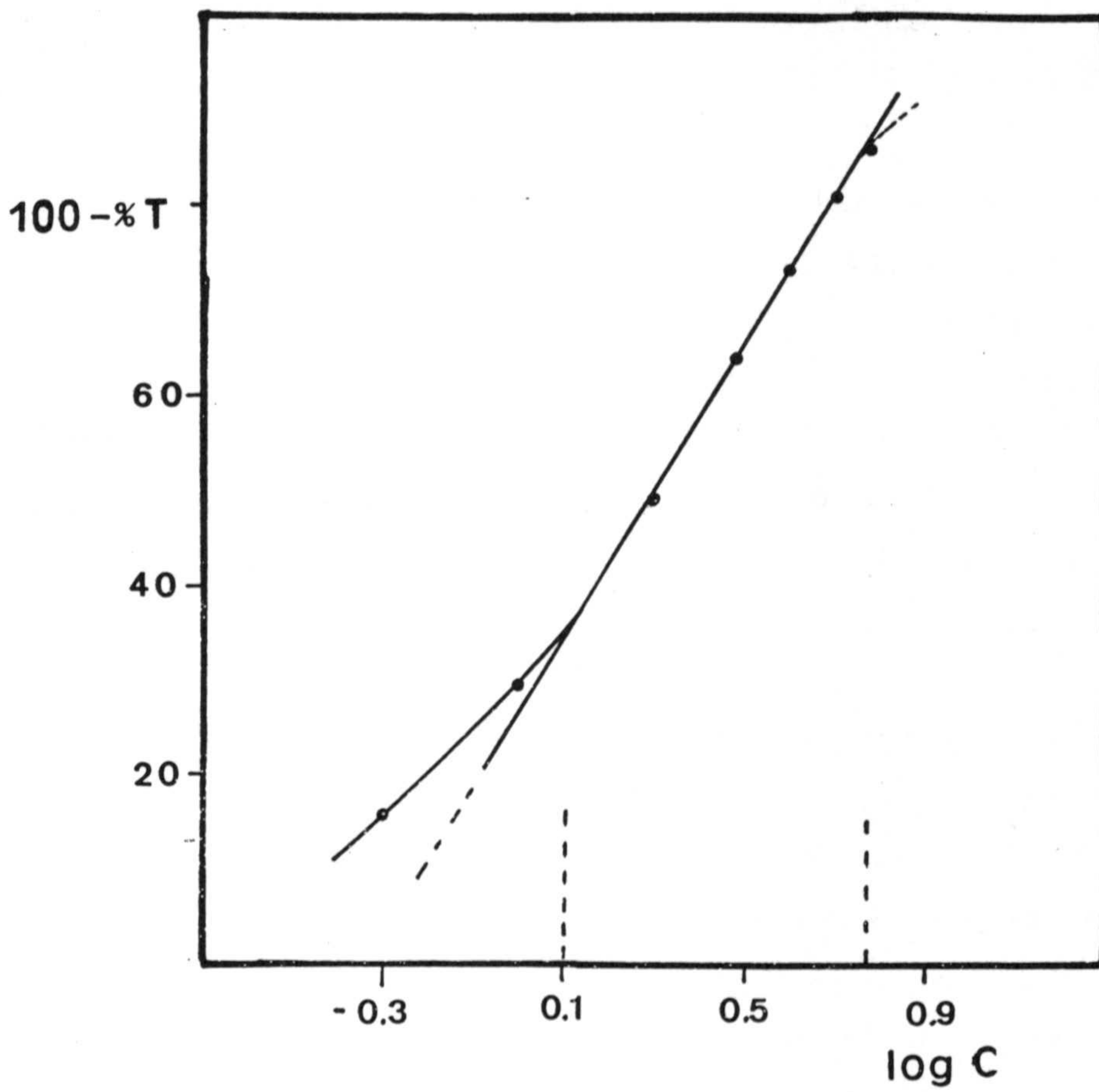


Figura 6.3.- Asociación iónica Mn-3BrBHA : Adogén 464 en benceno.- Representación de Ringbom. 530 nm;  $V_w/V_o = 2$  (Tabla A-6-3).



## 6.2. METODO PROPUESTO.

A partir de los resultados obtenidos en las experiencias anteriores, se propone el siguiente método operatorio como recomendable para la determinación extracto-espectrofotométrica de Mn(II).

En embudos de decantación de 100 ml, se introducen en el siguiente orden: x ml de disolución problema, de forma que la concentración en fase acuosa esté comprendida entre 1,6 y 4 ppm de Mn(II), 3 ml de disolución de ácido 3BrBHA  $5 \cdot 10^{-3} M$ , 10 ml de disolución reguladora  $HCO_3^-/CO_3^{2-}$   $C_T = 2,5 \cdot 10^{-2} M$  de pH = 10,2, agua destilada hasta llevar a 20 ml de fase acuosa y 10 ml de disolución bencénica de Adogén 464 de concentración  $5 \cdot 10^{-3} M$ .

Agitar durante treinta minutos en el agitador automático, separar las fases y centrifugar la orgánica.

Medir la absorbancia del extracto a 450 ó 530 nm frente a un blanco de disolución bencénica de Adogén de igual concentración que el problema.

La recta patrón se realiza de la misma forma pero con concentraciones conocidas de Mn(II) e incluidas en el intervalo 1,6 a 4 ppm.

### Límite de detección.

El límite de detección para la determinación de una magnitud Z es el menor valor de Z que puede afirmarse que es distinto de cero. Sea  $\Delta Z$  este valor, el cual corresponde a la incertidumbre sobre el valor de Z cuando ésta tiene a cero.



Según el caso,  $\Delta Z$  es igual, bien al límite de sensibilidad del aparato de medida, bien a la incertidumbre sobre los errores sistemáticos o bien a la incertidumbre sobre la precisión de los resultados.

Cuando  $Z$  es igual a  $\Delta Z$ , es decir, cuando el error absoluto sobre la medida se iguala a la magnitud a determinar

$$0 \leq \bar{X} \leq 3 \Delta Z$$

Se preparan siete muestras idénticas siguiendo el método propuesto pero exentas de catión. Los valores de absorbancia de los extractos así obtenidos se reúnen en la tabla A-6-5.

La concentración aparente se ha calculado a partir de la ley de Beer. De los valores obtenidos se deduce que el límite de detección ( $x + 3\sigma$ ) del método tiene un valor igual a :

$$\begin{aligned} x + 3 \sigma &= 77 \mu\text{g l}^{-1} \text{ de Mn} \quad (\lambda = 450 \text{ nm}) \\ x + 3 \sigma &= 67 \mu\text{g l}^{-1} \text{ de Mn} \quad (\lambda = 530 \text{ nm}) \end{aligned}$$

Estos valores, pues, nos determinan el límite (con un 99,7% de probabilidad) por debajo del cual no se puede determinar Mn(II) por el método propuesto, dado que el error absoluto en la medida se igualaría a la concentración de Mn(II) a la probabilidad citada.

#### Reproducibilidad del método.

Para estudiar la reproducibilidad del método propuesto, se preparan ocho muestras en idénticas condiciones conteniendo todas ellas 4.0 ppm de Mn(II). Se



aplica el método propuesto y los resultados se reflejan en la Tabla 6-3 junto con los parámetros obtenidos por aplicación del tratamiento estadístico.

La tabla de Fischer para  $P = 0,05$  y 7 grados de libertad da un valor de  $t_s = 2,365$ .

Cualquiera de las medidas efectuadas, tiene el 95% de probabilidad de estar comprendida entre los límites  $x + \alpha t_s$ , es decir entre 3,87 y 4,09 ppm para  $\lambda = 450$  nm y entre 3,74 y 4,26 ppm para  $\lambda = 530$  nm, por lo que ningún valor es rechazable.

El valor medio tiene el 95% de probabilidad de encontrarse entre  $x + \sigma mts$ , es decir, entre 3,94 y 4,02 ppm para  $\lambda = 450$  nm y entre 3,97 y 4,03 ppm para  $\lambda = 530$  nm.

TABLA 6-3

Asociación iónica Mn(II)-3BrBHA : Adogén 464 en benceno.  
 Reproducibilidad del método. [Mn(II)] = 4,0 ppm; [3BrBHA] =  $7,5 \cdot 10^{-4}$  M; [NaCl] = 0,1 M; [Adogén 464] =  $5 \cdot 10^{-3}$  M;  $V_w/V_o = 2$ ;  
 $\lambda_1 = 450$  nm;  $\lambda_2 = 530$  nm.

Muestra	A		ppm Mn(II) halladas	
	450 nm	530 nm	450 nm	530 nm
1	0,683	0,593	4,03	4,05
2	0,685	0,590	4,04	4,03
3	0,672	0,584	3,96	3,99
4	0,683	0,587	4,03	4,01
5	0,670	0,581	3,95	3,97
6	0,669	0,587	3,95	4,01
7	0,663	0,579	3,91	3,96
8	0,674	0,584	3,97	3,99
	450 nm		530 nm	
$\bar{x}$	3,98		4,00	
$\sigma$	$4,75 \cdot 10^{-2}$		$2,99 \cdot 10^{-2}$	
$\sigma^2$	$2,26 \cdot 10^{-3}$		$8,98 \cdot 10^{-4}$	
$\sigma_m$	$1,67 \cdot 10^{-2}$		$1,13 \cdot 10^{-2}$	
$\sigma t_s$	0,11		0,26	
$\sigma_m t_s$	0,040		0,027	
C.V.	1,19		0,74	
error (%)	1,00		0,67	



### 6.3.- INTERFERENCIAS.

Para estudiar la influencia que sobre la determinación de Mn(II) ejerce la presencia de iones extraños, se procede a determinar 3 ppm de Mn según el método propuesto y en presencia de una concentración determinada del ión que se va a ensayar. Como límite de tolerancia se toma la máxima concentración de ión extraño que produce un error espectrofotométrico menor del 5%.

Se han elegido para su estudio aquellos cationes que originan reacciones más sensibles con el 3BrBHA y que por tanto es más probable que interfieran. En cuanto a los aniones se han elegido aquellos que consideramos más comunes.

En la Tabla 6-5 se recogen los valores de tolerancia (E 5%) determinados para cada uno de los iones ensayados.

Es de destacar la interferencia que producen los iones Ce(IV), Fe(II), Ti(IV) así como Ni(II), Mo(VI), Fe(III),  $\text{VO}_3^-$  y Co(II).

Por el contrario no interfieren por encima de 100 ppm  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{=}$ ,  $\text{Ac}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{PO}_4\text{H}_2^-$ , Tl(I) y Tl(III).

En las figuras 6.4 y 6.5 vemos las curvas de interferencia para algunos iones.

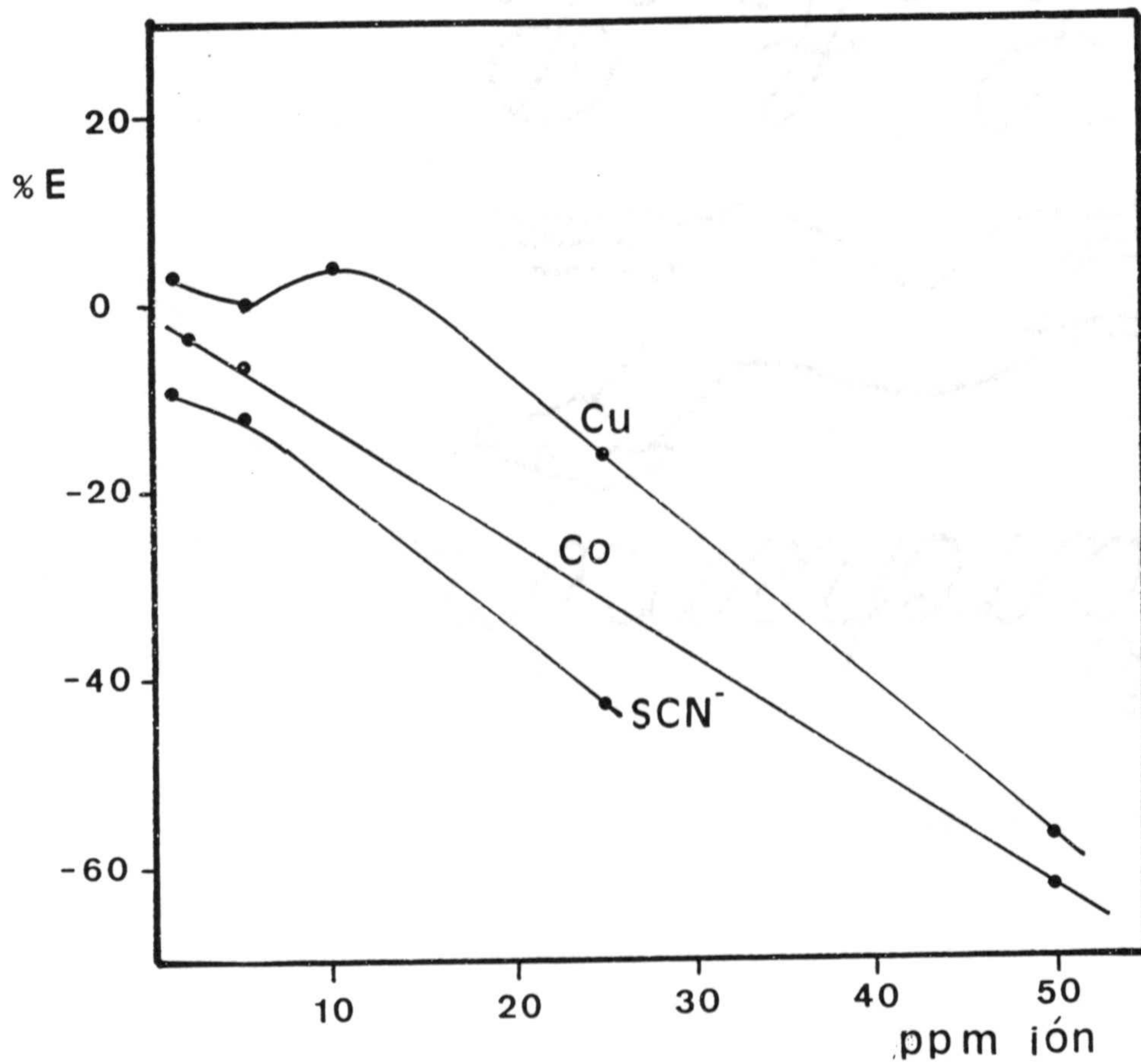


Figura 6.4.- Asociación iónica Mn-3BrBHA : Adogén 464 en benceno. Curvas de interferencias.  $[Mn(II)] = 3$  ppm;  $\lambda = 450$  nm.



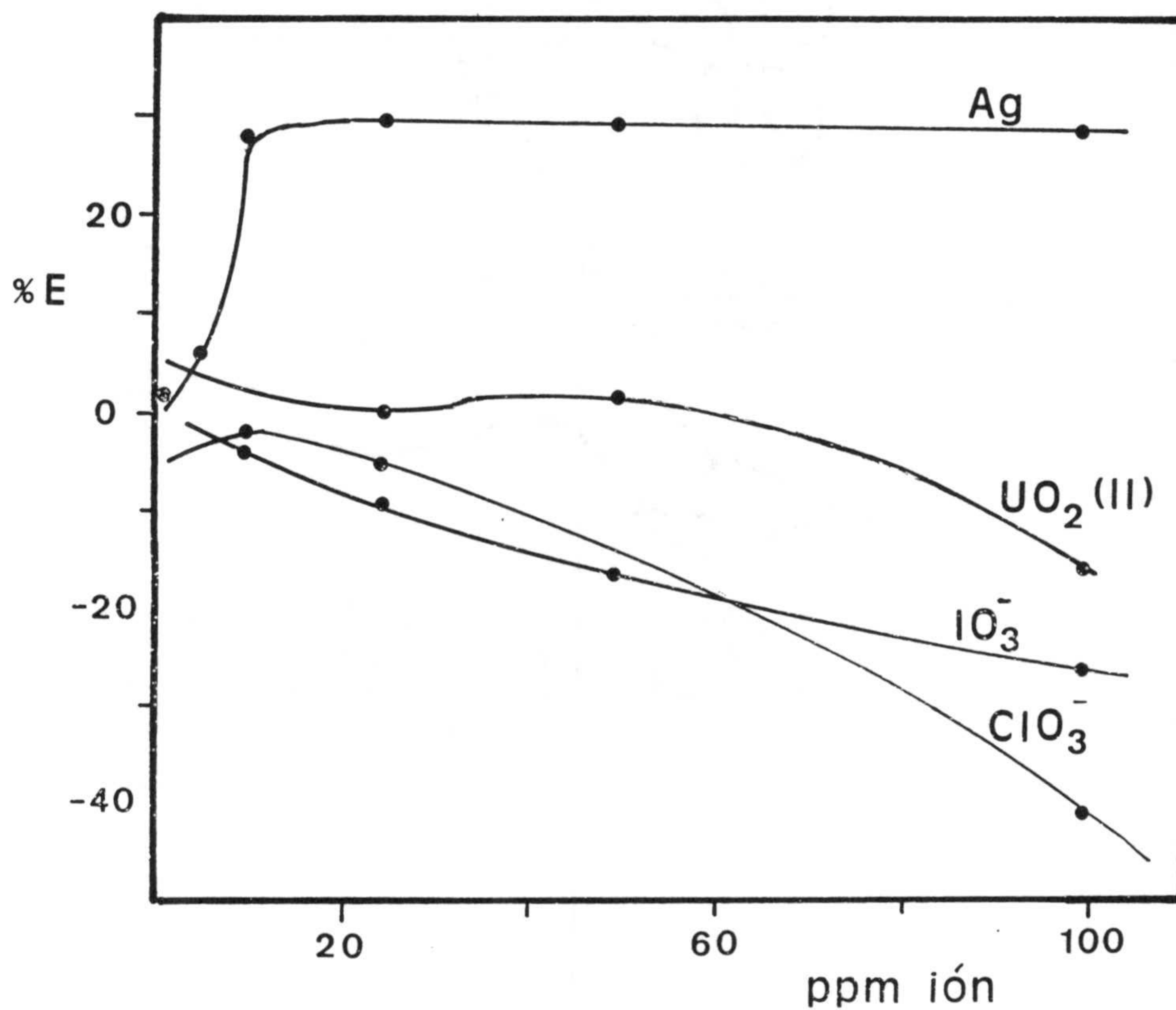


Figura 6.5.- Asociación iónica Mn-3BrBHA : Adogén 464 en benceno. Curvas de interferencias.  $[Mn(II)] = 3$  ppm;  $\lambda = 450$  nm.

TABLA 6-5

Asociación iónica [ Mn(II)-3-Br BHA ]: [Adogén 464 ] en benceno.  
Tolerancia de iones extraños.

Ión	Tolerancia (ppm)	Ión	Tolerancia (ppm)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	> 100	VO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Co(II)	2
Ac <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>=</sup>		Fe(III)	
F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>			
PO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Tl(I)		Mo(VI)	1
Tl(III)		Ni(II)	
Al(III)	50		
UO <sub>2</sub> (II)		Cr(III)	< 1
CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>		EDTA, SCN <sup>-</sup>	
		Fe(II)	
Pb(II)	25	Ti(IV)	
Cd(II)		Ce(IV)	
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10		
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			
Cu(II)			
Ag(I)	5		



#### 6.4. APLICACION DEL METODO A LA DETERMINACION DE MANGANESO EN ACEROS.

Una vez propuesto el método, se ha aplicado a la determinación de manganeso en aceros.

De los elementos que contienen las muestras analizadas, interfieren notablemente hierro, cromo y níquel pero se elimina la interferencia de los dos primeros por precipitación y la del tercero enmascarando con cianuro.

En cuanto a la disolución de las muestras de acero, aún cuando la técnica habitual normalmente utiliza una mezcla de ácido sulfúrico concentrado, ácido fosfórico y agua, hemos seguido un proceso más simple (155) que consiste en disolver la muestra en ácido nítrico concentrado o bien en ácido clorhídrico concentrado y ácido nítrico.

A continuación se describe el estudio por separado de las dos muestras de acero ensayadas.

##### 6.4.1.- Procedimiento de disolución de una muestra de acero F-515 IHA.

La composición certificada de esta muestra de acero es la siguiente:

C = 0,990%  
Mn = 0,568%  
Si = 0,241%  
P = 0,031%  
S = 0,013%

Se pesan 0,2687 g de acero y se atacan con unos 10 ml de ácido nítrico concentrado. Se hierve vigorosamente hasta

la total expulsión de los vapores nitrosos. En este punto se ha disuelto totalmente el acero y se procede a enrasar a 50 ml con agua destilada.

Se toman 10 ml de esta disolución y se procede a eliminar la interferencia de hierro, para lo cual se añade  $\text{NH}_4\text{OH}$  1:1 hasta neutralidad y a continuación 10 ml de disolución reguladora ácido acético/acetato de pH 4,5.

Se filtra el precipitado formado en una placa filtrante del nº 4 y el precipitado se vuelve a reprecipitar siguiendo el mismo procedimiento. Se mezclan ambas disoluciones una vez eliminado el hierro y se lleva a un volumen de 50 ml, concentrando si es necesario.

A continuación se aplica el método propuesto para determinar manganeso tomando 8 ml de la disolución preparada, lo cual representa 2,44 ppm de manganeso puestas.

Los resultados obtenidos después de repetir la determinación cinco veces, se reúnen en las tablas 6-3 y 6-4 (450 y 530 nm respectivamente).



TABLA 6-6

Determinación de manganeso en una muestra de acero F-515 IHA con ácido 3BrBHA.  $\lambda = 450 \text{ nm}$ .

Muestra	A (450 nm)	ppm Mn(II) puestas	ppm Mn(II) halladas	% Mn
1	0,410	2,44	2,40	0,558
2	0,408	2,44	2,39	0,556
3	0,413	2,44	2,42	0,563
4	0,414	2,44	2,42	0,564
5	0,418	2,44	2,45	0,570

Ley de Beer

$$A = 0,167 C_{\text{Mn}} + 8,19 \cdot 10^{-3}$$
  

$$\bar{x} = 0,562 \pm 0,007$$

$$\sigma = 5,49 \cdot 10^{-3}$$

$$\sigma^2 = 3,01 \cdot 10^{-5}$$

$$\sigma_m = 2,46 \cdot 10^{-3}$$

$$\sigma_m t_s = 6,8 \cdot 10^{-3}$$

$$\sigma t_s = 0,015$$
  

error(%) = 1,2

C.V. = 0,97

TABLA 6-7

Determinación de manganeso en una muestra de acero F-515 IHA con ácido 3BrBHA.  $\lambda = 530 \text{ nm}$ .

Muestra	A 530 nm	ppm Mn(II) puestas	ppm Mn(II) halladas	% Mn
1	0,351	2,44	2,39	0,556
2	0,350	2,44	2,38	0,554
3	0,353	2,44	2,40	0,559
4	0,354	2,44	2,41	0,560
5	0,358	2,44	2,44	0,567

Ley de Beer

$$A = 0,145 C_{\text{Mn}} + 4,19 \cdot 10^{-3}$$
  

$$\bar{x} = 0,569 \pm 0,006$$

$$\sigma = 4,96 \cdot 10^{-3}$$

$$\sigma^2 = 2,46 \cdot 10^{-5}$$

$$m = 2,22 \cdot 10^{-3}$$
  

$$\sigma_{m t_s} = 0,006$$

$$\sigma_{t_s} = 0,013$$
  

error (%) = 1,10

C.V. = 0,87



### 6.5.2. Procedimiento de disolución y análisis de una muestra de acero F-122 IHA.

La composición certificada de la muestra de acero es la siguiente:

C	=	0,327%
Mn	=	0,572%
Si	=	0,263%
P	=	0,0150%
S	=	0,0122%
Cr	=	1,186%
Ni	=	4,179%

Se pesan 0,5388 g de acero y se añaden unos 20 ml de ácido clorhídrico concentrado. Se calienta vigorosamente cuidando que no se produzcan salpicaduras. Para que la disolución del acero sea completa se añaden 5 ml de ácido nítrico concentrado y se continúa hirviendo la disolución hasta total expulsión de los vapores nitrosos. Una vez disuelta la muestra se lleva a un volumen de 100 ml con agua destilada.

Se toman 10 ml de esta disolución y se procede a la eliminación de iones interferentes.

En primer lugar y siguiendo el mismo procedimiento descrito para la otra muestra de acero, se elimina Fe(III) y Cr(III), precipitando ambos.

Después de reprecipitar, se enrasa la disolución a 50 ml y a continuación se aplica el método propuesto tomando 8 ml de la disolución de acero preparada y añadiendo además 1 ml de disolución de cianuro potásico 0,37 M con objeto de eliminar la interferencia del ión Ni(II).

TABLA 6-8

Determinación de manganeso en un acero F-122 IHA con el ácido 3BrBHA.  $\lambda = 450 \text{ nm}$ .

Muestra	A (450 nm)	ppm Mn(II) puestas	ppm Mn(II) halladas	% Mn	Error (%)
1	0,425	2,47	2,49	0,576	0,70
2	0,419	2,47	2,45	0,567	-0,87
3	0,435	2,47	2,55	0,590	3,15
4	0,430	2,47	2,52	0,583	1,92
5	0,426	2,47	2,50	0,579	1,22
6	0,433	2,47	2,54	0,588	2,80
Ley de Beer					
$A = 0,167 C_{Mn} + 8,19 \cdot 10^{-3}$					
$\bar{x} = 0,580 \pm 0,0088$					
$\sigma = 8,45 \cdot 10^{-3}$					
$\sigma_m = 3,45 \cdot 10^{-3}$					
$\sigma^2 = 7,14 \cdot 10^{-5}$					
$\sigma_{m t_s} = 0,0088$					
error (%) = 1,52					
C.V. = 1,45					



TABLA 6-9

Determinación de manganeso en un acero F-122 IHA con el ácido 3BrBHA.  $\lambda = 530 \text{ nm}$ .

Muestra	A (530 nm)	ppm Mn(II) puestas	ppm Mn(II) halladas	% Mn(II)	Error (%)
1	0,370	2,47	2,52	0,583	1,92
2	0,367	2,47	2,50	0,579	1,22
3	0,374	2,47	2,55	0,590	3,14
4	0,373	2,47	2,54	0,588	2,79
5	0,370	2,47	2,52	0,583	1,92
6	0,369	2,47	2,51	0,581	1,57

Ley de Beer

$$A = 0,145 C_{\text{Mn}} + 4,19 \cdot 10^{-3}$$
  

$$\bar{x} = 0,584 \pm 0,0044$$
  

$$\sigma_{n-1} = 4,19 \cdot 10^{-3}$$
  

$$\sigma_m = 1,71 \cdot 10^{-3}$$
  

$$\sigma_{m t_s} = 0,0044$$
  

error (%) = 0,75

C.V. = 0,72

Los resultados obtenidos para la absorbancia a 450 y 530 nm, así como el porcentaje de Mn en las seis determinaciones efectuadas se reúnen en las tablas 6-8 y 6-9.

En la tabla 6-10 se resumen los resultados de los aceros donde se ha determinado el manganeso que contienen.

TABLA 6-10

Determinación de Mn en aceros. Resumen.

Acero	% Mn muestra certificado	% Mn encontrado	
		450 nm	530 nm
F-515	0,568	0,562	0,569
F-122	0,572	0,581	0,584

En la tabla 6-11 se hace la comparación del resultado obtenido por el método propuesto con el valor certificado aplicando el criterio de la "t de student" (156).



TABLA 6-11.

Exactitud del método propuesto.

Acero	$t_s$	$P = 0,05$	
		$\nu = 4$	
		$t_{exp} = d/\sigma_m$	
		450 nm	530 nm
F-515	2,77	2,44	0,450
F-122	2,77	2,32	7,010

Como puede verse a través de la tabla 6-11, los valores encontrados para el contenido de Mn en estos aceros coinciden estadísticamente con los valores certificados, a un nivel de confianza del 5% (salvo para el acero F-122 cuando se trabaja a la longitud de onda de 530 nm).

CAPITULO VII

ESTUDIO EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICO DEL SISTEMA  
V(V)-5-BROMOSALICILHIDROXAMICO-ADOGEN EN BENCENO.



## 7.- ESTUDIO EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICO DEL SISTEMA V(V)- 5- BROMOSALICILHIDROXAMICO-ADOGEN EN BENCENO.

Tal como se vió al estudiar la reaccionabilidad del 5BrSHA frente a iones inorgánicos, dicho ácido origina con el V(V) complejos de color violeta en medio ácido fuerte, que se extraen fácilmente en disolución bencénica de Adogén 464 (cloruro de trioctilmetilamonio), y en cambio no se extraen en benceno. Se ha observado que el color de los complejos se incrementa notablemente en la extracción: a valores de pH muy ácidos ( $< 1$ ) los extractos presentan un intenso color azul o violeta, según la razón molar R / [V(V)] utilizada, aún cuando las disoluciones acuosas sean incoloras. Por tanto la extracción incrementa notablemente la sensibilidad de las reacciones; así el pD en medio ácido fuerte, en disolución acuosa vale 5,5, y con extracción 6,7. En medio neutro varía de 5,5 (disolución acuosa) a 6,3 cuando se extrae (ver tabla 4-3).

Debido a la reacción tan característica que origina con los ácidos hidroxámicos, la reacción de estos con V(V) ha recibido mucha atención habiendo sido propuestos numerosos métodos espectrofotométricos de determinación de este elemento basados en la respectiva reacción con el ácido hidroxámico. Asimismo, el empleo de cambiadores iónicos líquidos, de uso relativamente reciente en el estudio de complejos de ácidos hidroxámicos, ha conducido ya al establecimiento de varios métodos extracto-espectrofotométricos de determinación de este ión, basados en la extracción de los complejos aniónicos que forma con ácidos hidroxámicos, mediante el empleo de resinas aniónicas líquidas disueltas en disolventes apolares.

Del ácido 5 Br SHA no ha sido descrita en bibliografía ninguna aplicación analítica, ni siquiera derivada de su reacción con el ión V(V), por lo que hemos decidido: a)



abordar y profundizar en el estudio del sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 y b) si fuera factible proponer un método extracto- espectrofotométrico de determinación de V(V) como aplicación analítica derivada de dicho estudio.

El primer paso (a) (estudio extracto-espectrofotométrico del sistema V(V)-5 Br SHA- Adogén 464) es, pues, el objetivo del presente capítulo.

Respecto a los antecedentes bibliográficos relativos a los estudios extracto-espectrofotométricos de las reacciones de ácidos hidroxámicos con V(V), podemos citar los siguientes:

Forteza (120) ha propuesto un método para la determinación extracto-espectrofotométrica de V(V) mediante el ácido dipicolindihidroxámico. El complejo formado, de estequiometría 2:1 (R:V) se extrae a pH = 9,1 en disolución bencénica de Adogén.  $\epsilon_{540} = 4300 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . La estequiometría de la asociación iónica es 2:1:3.

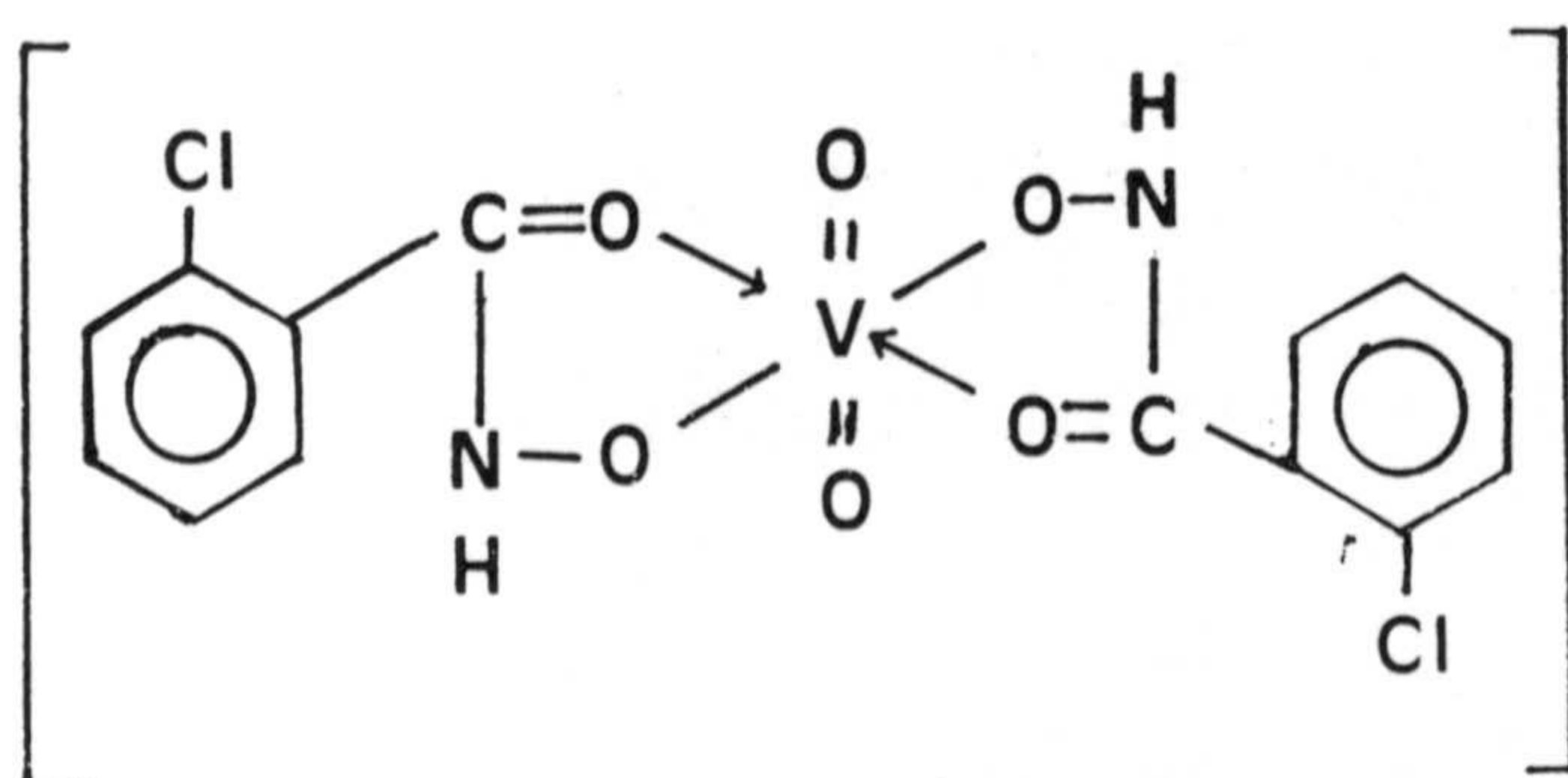
Jimenez-Arrabal(115) estudia el sistema V(V)- ácido isoftalaldihidroxámico- Adogén 464 en acetato de etilo a pH= 10,8. Se cumple la ley de Beer entre 0,6 y 5,0 ppm para 380 nm y 510 nm.

Estela (116) propone un nuevo método extracto- espectrofotométrico para determinar V(V) mediante el ácido ftalmonohidroxámico que en disolución acuosa y a pH = 6,4 origina complejos pardo-amarillentos de estequiometrías 2:1 y 4:1 (R:V). Estos complejos se extraen en disolución bencénica de Aliquat 336 y producen extractos de color violeta, que cumplen la ley de Beer a 575 nm entre 0,3 y 5 ppm ( $\epsilon = 5095 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).



Salinas et al (121) estudian la asociación iónica V(V)-ortoclorobenzohidroxámico-Adogén 464 en tolueno. La estequiometría encontrada para el complejo es 2:1 (R:V) a pH = 3,5, y para la asociación iónica 2:1:1. Se cumple la ley de Beer ( $\lambda = 390 \text{ nm}$ ) entre 1,5 y 3 ppm ( $\epsilon = 5250 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) y entre 1,5 y 4 ppm ( $\epsilon = 4630 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ).

La estructura propuesta para el complejo según los autores es:



March (108) ha estudiado la reacción que origina el ión V(V) con los ácidos benzohidroxámico y salicilhidroxámico y ha propuesto nuevos métodos para la determinación de V(V).

Con el ácido benzohidroxámico se extrae el complejo 2R:1V(V) a pH= 2,9. Se cumple la ley de Beer hasta 10 ppm siendo  $\epsilon_{400} = 5090 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  y  $\epsilon_{485} = 4650 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ . La estequiometría de la asociación iónica es 2:1:1 (R:V(V):Adogén 464).

Con ácido salicilhidroxámico, el complejo 2R:V(V) se extrae a pH = 9,2 ( $\lambda_1 = 392 \text{ nm}$  y  $\lambda_2 = 585 \text{ nm}$ ).  $\epsilon_{392} = 6430 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  y  $\epsilon_{585} = 4760 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Se cumple la ley de Beer hasta 6,6 ppm de V(V) y la estequiometría de la asociación iónica complejo:resina es 1:3.



El ácido 5-5'-Tiodisalicilhidroxámico (122) origina un precipitado violeta a pH = 5 que se extrae en disolución bencénica de Adogén 464. La estequiometría es 1:1 y 2:1 (R:V) y la estequiometría de la asociación iónica 1 complejo: 3 Adogén 464. Las medidas se efectúan a 550 nm y se cumple la ley de Beer entre 0,4 y 2 ppm ( $\epsilon = 7,34 \pm 0,04$ )  $10^3$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

El ácido furano-2-hidroxámico (123) origina con el V(V) un complejo a pH = 9 cuya estequiometría es 1V:2R y que se extrae en disolución toluénica de Adogén 464. Las medidas se realizan a 530 nm y se cumple la ley de Beer entre 0,5 y 5 ppm ( $\epsilon = 13000$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). La estequiometría de la asociación iónica es 1V:2R:1Adogén.

Salinas et al. (157) estudian la reacción entre 2-pirilideniminobenzohidroxámico y el V(V) y propone dos métodos: uno en medio metanol-agua (40:60% V:V) y otro usando una extracción en alcohol isoamílico. Las características del primero son:  $\lambda = 487$  nm;  $\epsilon = 3518$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>; rango de aplicación = 0,6 -1,6 ppm de V(V); sensibilidad de Sandell =  $1,02 \cdot 10^2$   $\mu$ g V(V) cm<sup>-2</sup> (referido a la fase acuosa).

Salinas y March (158) describen un método rápido para la separación y determinación extracto-espectrofotométrica de V(V) y Mn(II) con ácido benzohidroxámico en Adogén 464 disuelto en tolueno. La estequiometría obtenida para las asociaciones iónicas es 1:3:2 (Mn(II):ligando:resina) y 1:2:1 (V(V):ligando:resina).

Diaz (125) estudia el complejo violeta formado entre el ácido o-aminobenzohidroxámico y el V(V) que es extraíble en disolución bencénica de Adogén 464 a pH=9,5. La estequiometría de la asociación iónica R:V(V):Adogén es 2:1:1. A una longitud de onda de 550 nm se cumple la ley de



Beer entre 0,2 y 2,2 ppm ( $\epsilon = 21960 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Este autor estudia también la distribución del complejo entre agua y disolución bencénica de Adogén 464 en función del pH. La extracción es prácticamente completa para pH 3,0 y se liberan en el proceso dos hidrogenoiones por mol de complejo formado.

Carrillo ( 159) estudia la reacción entre V(V) y Tiofen-2-hidroxámico, originando un complejo de estequiometría 2:1 (R:V) que se extrae en Adogén 464 y es trivalente negativo.

Este mismo ácido, en presencia de tiocianato origina un complejo de ligando mixto con V(V) extraíble en disolución toluénica de Adogén 464 a pH = 1,9, al cual corresponde una estequiometría 1:2:1:3 (V:R:SCN:Adogén).

## PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS.-

### Disoluciones utilizadas

- Disolución de V(V)  $1,000 \text{ g.l}^{-1}$ . Se preparó a partir de  $\text{NH}_4 \text{VO}_3$  Merck por disolución en agua desionizada y contras- tada gravimétricamente por pesada como  $\text{AgVO}_3$ , según técnica habitual (160). A partir de ella se hicieron las diluciones oportunas.
- Disolución de reactivo. Se preparó por pesada y disolución en la correspondiente cantidad estequiométrica de hidróxido sódico del ácido 5BrSHA obtenido y purificado por nosotros según el procedimiento ya escrito.
- Disolución de Adogén 464 (cloruro de trioctilmetilamonio) Merck R.A.,  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  en benceno P.A.
- Disoluciones reguladoras de pH: ácido ftálico/ hidrógeno ftalato pH = 3,9 Ct = 0,1 M ; disolución reguladora hidrógeno ftalato/ ftalato pH = 4,8 , Ct = 0,1 M
- Disoluciones de ácido clorhídrico e hidróxido sódico 2 N.
- Disolución de NaCl 2 N.

Otras disoluciones se prepararon por dilución adecuada de las anteriores.

Los reactivos usados en todos los casos eran de calidad R.A.



Aparatos utilizados

- Espectrofotómetro UV-VIS Bausch & Lomb, modelo Spectronic 2000, provisto de cubetas de cuarzo de 1 cm de paso de luz.
- pH metro Crison modelo 501, provisto de electrodo combinado de vidrio-calomelanos
- Agitador automático Selecta modelo Vibromatic 384

## 7.1.- ESPECTROS DE ABSORCION.

Como ya vimos en el estudio cualitativo de las reacciones entre el ácido 5 Br SHA y el V(V), se originan compuestos de color violeta que se extraen en disoluciones bencénicas de Adogén 464, aumentando notablemente la sensibilidad de la reacción.

Este fenómeno es pués, el primero que vamos a estudiar de una manera mas detallada y para ello preparamos tres disoluciones que son  $2 \cdot 10^{-4}$  M en 5 Br SHA y  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M en V(V) y cuyos valores de pH son 2,05, 3,35 y 7,3 respectivamente, conseguidos con la adición de HCl y NaOH.

A continuación se registran los espectros de las disoluciones frente a un blanco de agua destilada. Las disoluciones de pH 2,05 y 3,35 presentan color violeta mientras que la de pH 7,3 es ligeramente amarillenta. Los espectros se encuentran en la figura 7.1.

Estas mismas disoluciones se extraen con un volumen de disolución bencénica de Adogén  $1,0 \cdot 10^{-2}$  M de tal forma que  $V_w/V_o = 1$ . Los espectros obtenidos se recogen en la figura 7.2

De su observación se concluye:

- 1º.- El notable incremento en los valores de absorbancia del extracto respecto a los de la disolución acuosa: la absorbancia del máximo de la fase orgánica llega a hacerse casi cinco veces mayor respecto al valor en disolución acuosa para pH= 2,05 ; para pH = 7,3 este incremento relativo es aún mayor, dado que en disolución acuosa no hay prácticamente absorción.
- 2º.- Para los pH ácidos en que se ha hecho la experiencia,



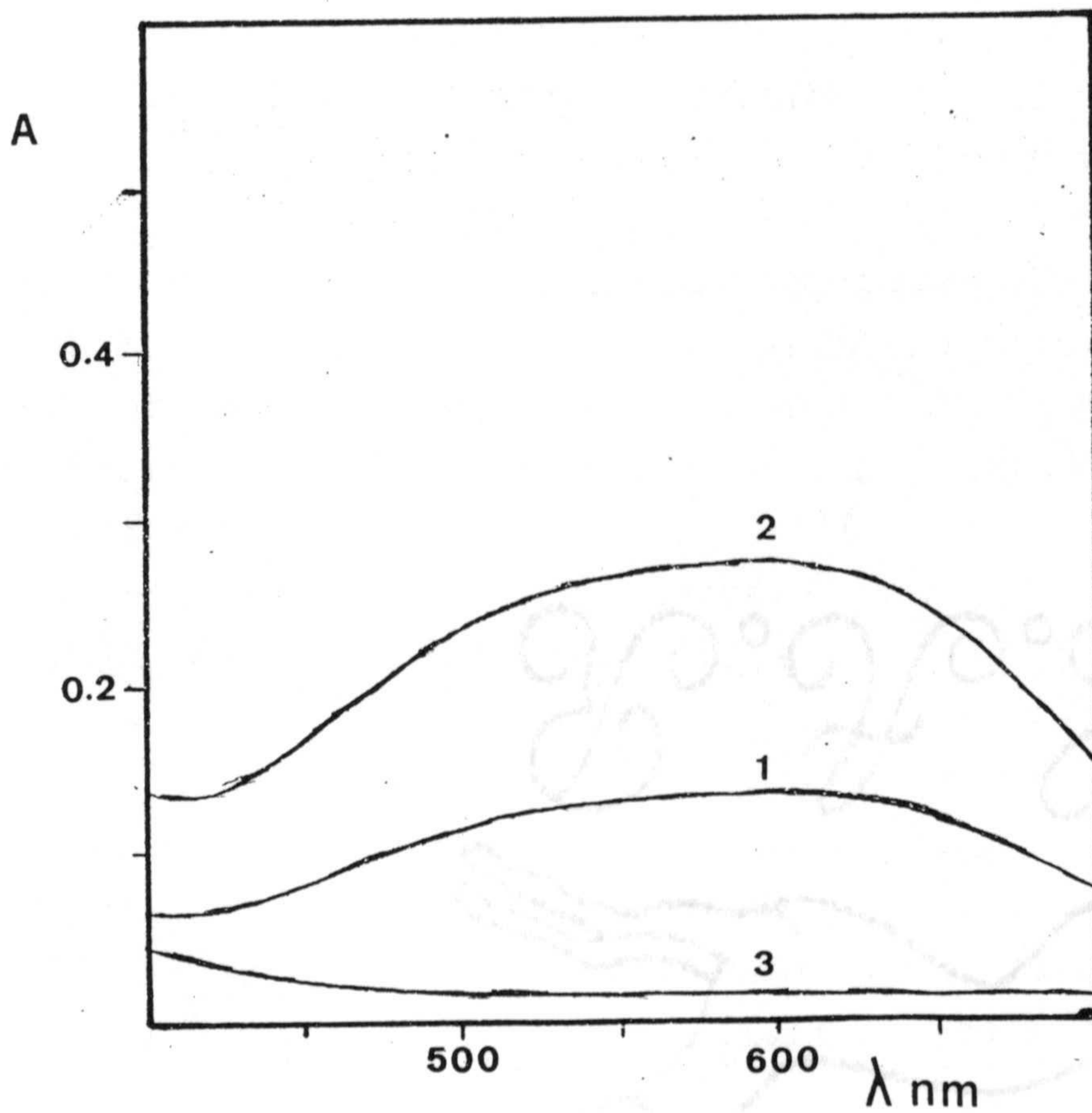


Figura 7.1.- Espectros de absorción del sistema V(V)-5BrSHA en disolución acuosa. 1) pH= 2,05; 2) pH= 3,35; 3) pH= 7,3; [5BrSHA] =  $2,0 \cdot 10^{-4}$  M; [V(V)] =  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M.

La extracción produce un desplazamiento batocrómico del máximo respecto al de las correspondientes disoluciones acuosas pasando el color de violeta (fase acuosa) a azul (fase orgánica) al mismo tiempo que el máximo se hace mas agudo. A pH = 7,3 el extracto muestra color azul-violáceo.

3º.- La absorbancia de la fase orgánica a pH = 2,05 se iguala a la de pH = 3,35 a pesar de que en disolución acuosa las dos soluciones presentan absorbancias muy diferentes.

En una segunda experiencia se prepararon tres disoluciones acuosas que eran  $5,9 \cdot 10^{-5}$  M en V(V) y  $5,9 \cdot 10^{-5}$  M,  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M y  $2,4 \cdot 10^{-3}$  M en 5 Br SHA, respectivamente, 0,1 M en NaCl y cuyo pH se ajustó a 3,9 por adición de disolución reguladora ácido ftálico / monohidrógeno ftalato. Se agitaron durante cinco minutos con disolución bencénica de Adogén 464  $1,0 \cdot 10^{-2}$  M de tal forma que la razón de fases fuese  $V_w/V_o=2$ .

Una vez separadas las fases, se filtraron los extractos orgánicos y se registraron los espectros frente a un blanco de disolución bencénica de Adogén 464 de igual concentración ( figura 7.3).

Podemos observar que aparecen tres espectros con un máximo de absorción situado a 620 nm, 590 nm y 550 nm, a los que corresponde respectivamente color azul, azul violáceo y violeta. Estos resultados indican que la concentración de reactivo juega un importante papel en la reacción: a concentraciones bajas, el color del sistema V(V)- 5BrSHA-Adogén 464 es azul, mientras que a elevada concentración corresponde color violeta (Tabla 7.1), lo cual sugiere la formación de más de un complejo.



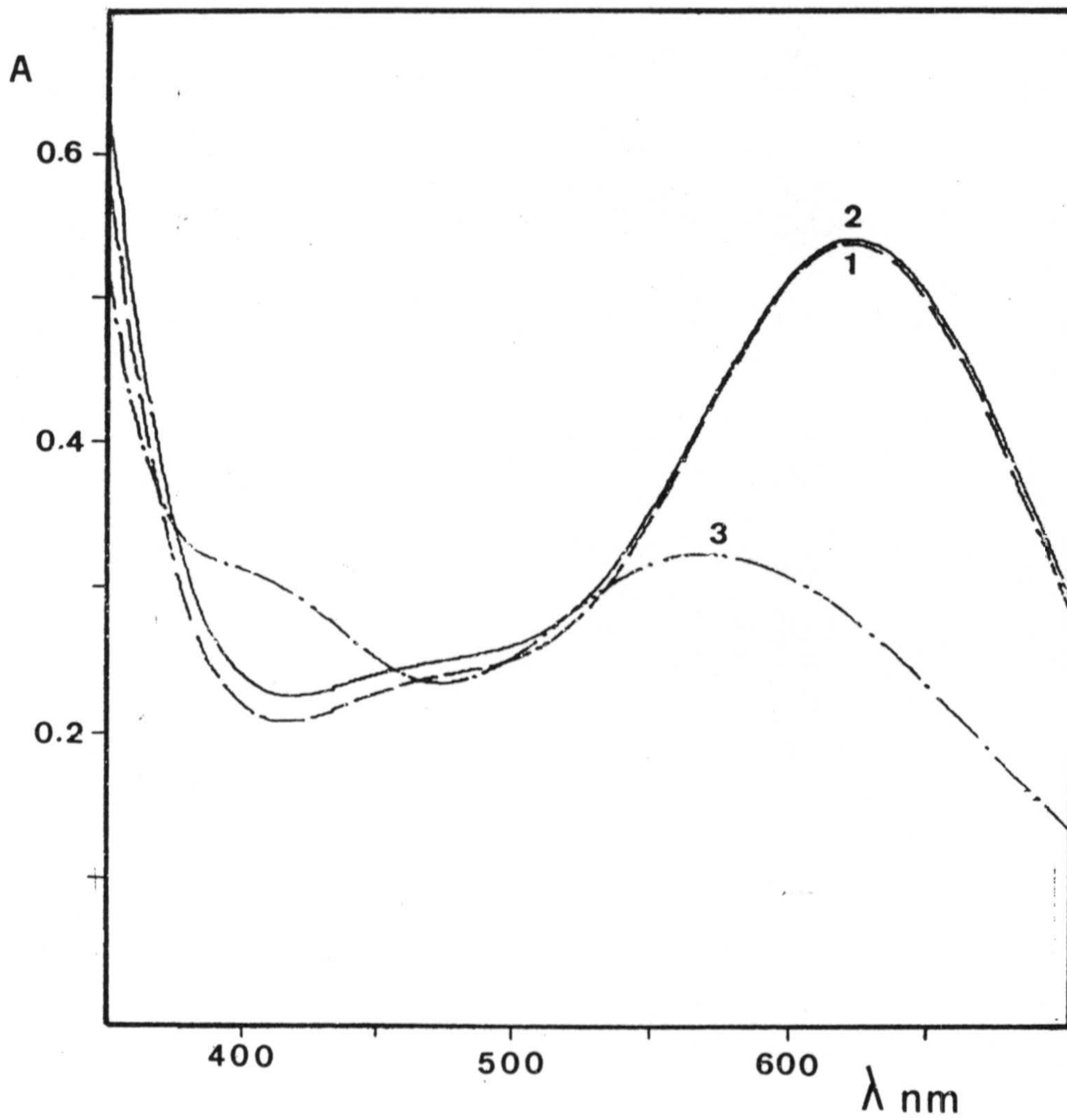


Figura 7.2.- Espectros de absorción del sistema V(V)-5Br-SHA-Adogén 464 en benceno.  $[5\text{BrSHA}] = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{Adogén 464}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;  $V_w/V_o = 1$ ; 1) pH= 2,05; 2) pH= 3,35; 3) pH= 7,3.

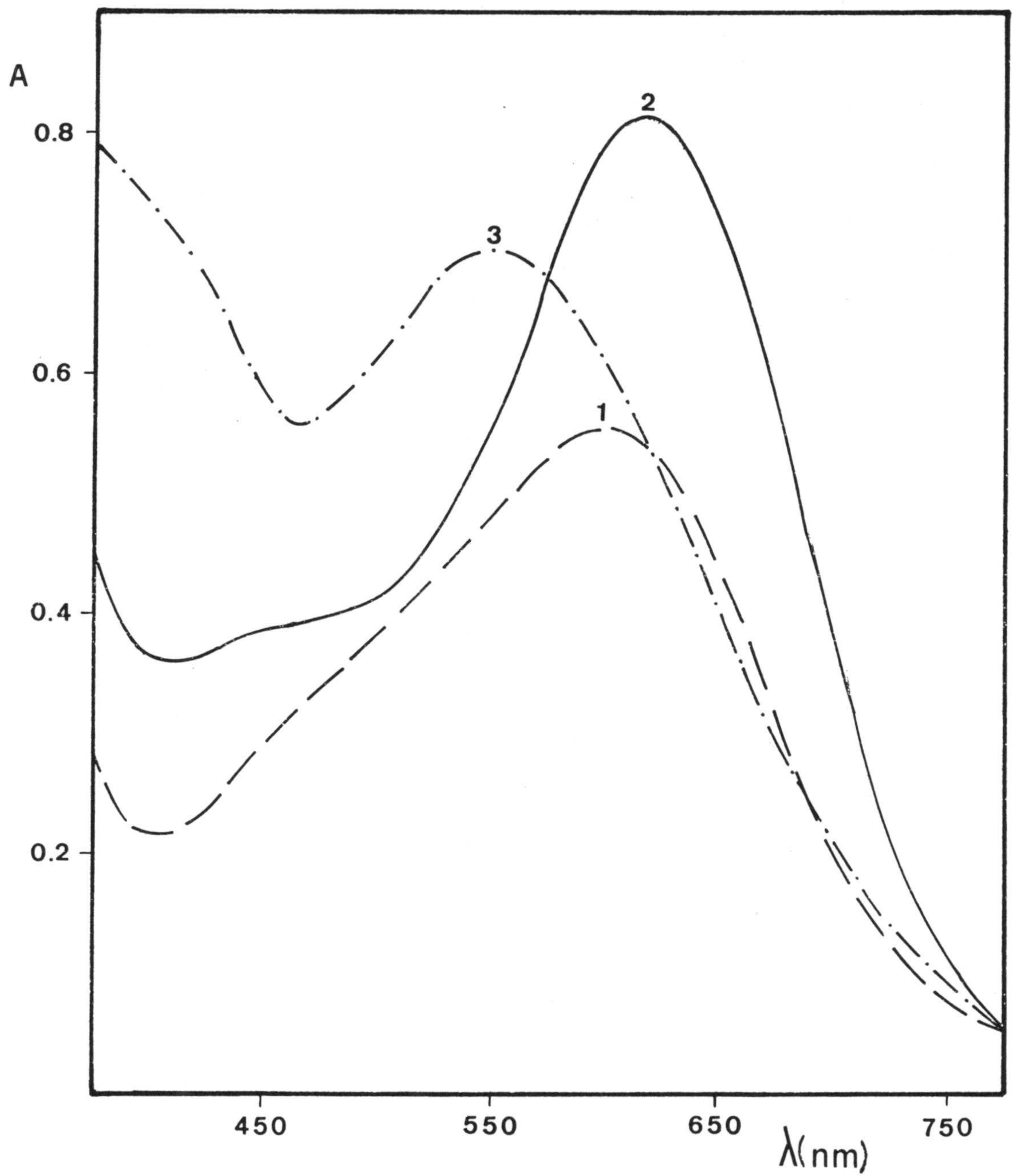


Figura 7.3.- Espectros de absorción del sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno.  $[V(V)]$   $5,9 \cdot 10^{-5} M$ ; 1)  $[5BrSHA] / [V(V)] = 1,0$ ; 2)  $[5BrSHA] / [V(V)] = 2,5$ ; 3)  $[5BrSHA] / [V(V)] = 40$ ;  $V_w/V_o = 2$ ; pH= 3,9.



Este hecho es similar al encontrado por Bhaduri y Ray (161) para la reacción entre V(V) y ácido salicilhidroxámico a pH próximo al usado en esta experiencia, aunque dichos autores trabajaban sólo en disolución acuosa

TABLA 7-1

Espectros de absorción del sistema V(V)-5BrSHA- Adogén 464 a diversas concentraciones de 5BrSHA. pH = 3,9

5BrSHA	V(V).10 <sup>5</sup>	5BrSHA /V(V)	color	$\lambda_{\text{max.}}$	A <sub>max</sub>
1,5.10 <sup>-4</sup>	5,9	2,5	Az	620	0,813
5,9.10 <sup>-5</sup>	5,9	1,0	AzV	590	0,554
2,4.10 <sup>-3</sup>	5,9	40,0	V	550	0,704

Az=Azul; AzV= Azul violáceo; V= Violeta

Por tanto, entre las primeras variables influyentes a estudiar tendremos, además del pH, la razón molar [5BrSHA] / [V(V)]



## 7.2.-ESTUDIO DE LAS VARIABLES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE EXTRACCION

Vamos a proceder a estudiar todas y cada una de las variables que afectan al proceso de extracción y que configurarán el nuevo método que propondremos de determinación de V(V).

### 7.2.1.- Influencia del pH sobre los espectros de absorción.

En unos primeros ensayos hemos comprobado que se forman varios complejos ya que los extractos presentan color violeta, azul o azul violáceo, dependiendo en cada caso del pH y de la razón molar ensayados; es decir, a un determinado valor de pH y a una razón molar dada obtenemos un complejo y cuando varía la razón molar sin modificar el pH o viceversa, obtenemos otro complejo diferente, según hemos visto en el apartado anterior.

Vamos pues a estudiar la influencia del pH para diferentes razones molares.

#### A) Espectros de absorción en función del pH para una razón molar $[R] / [V(V)] = 2$ .

Se preparan diversas disoluciones acuosas en matraces de 25 ml cuyas concentraciones de V(V) y de 5BrSHA son  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M y  $2,0 \cdot 10^{-4}$  M respectivamente y a diferentes valores de pH ajustados por adición de HCl o NaOH. A todas las disoluciones se le añade disolución de NaCl de forma que su concentración final sea 0,1 M, ya que de no hacerse así, la fase acuosa después de extraer queda turbia y con algo de color, con lo cual los valores de absorbancia que resultan son mas bajos y no reproducibles.

Una vez preparadas las disoluciones acuosas de la



forma indicada y medido el pH se procede a extraer 10 ml de cada disolución con 5 ml de disolución bencénica de Adogén 464  $1,0 \cdot 10^{-2}$  M.

Los espectros de los extractos obtenidos, después de agitar durante treinta minutos y filtrar, se registran frente a un blanco de disolución bencénica de Adogén 464  $1,0 \cdot 10^{-2}$  M en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 850 y 300 nm, tal como se muestra en la figura 7.4 (a) y 7.4 (b) (Tabla A-7-1).

Como puede observarse, el valor de pH que origina mayor absorbancia es 3,71, para el cual el máximo de absorción se encuentra a 620 nm.

Por otra parte, en la figura 7.5 se representa la longitud de onda del máximo en función del pH. Se observa que al aumentar éste, se produce en primer lugar un desplazamiento hipsocrómico: el máximo de absorción del sistema pasa de 620 nm (a pH=2-3) a 565 nm (a pH=6,5). Si se incrementa más el pH se produce un desplazamiento batocrómico desde 565 nm (pH=8) hasta 590 nm (pH=11,3). Estos desplazamientos corresponden al paso de azul a violeta y de violeta a azul violáceo respectivamente (Tabla A-7-1), de modo que son tres los complejos que se observan.

En la figura 7.6 se representa la variación de la absorbancia de los extractos en función del pH, a las tres longitudes de onda del máximo de absorción de los tres complejos, o sea, 620 nm, 550 nm y 595 nm.

Como puede verse, la absorbancia máxima corresponde a valores de pH comprendidos entre 3 y 4, para una longitud de onda de 620 nm (Tabla A-7-1).



B) Espectros de absorción en función del pH para una razón molar R/V(V)=10.

Se preparan, igual que en el caso anterior, diversas disoluciones acuosas a diferentes valores de pH, cuyas concentraciones de V(V) y de 5BrSHA son  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$  y  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$  respectivamente.

Los espectros de los extractos, obtenidos de igual forma que en el apartado anterior, se muestran en la figura 7.7 (Tabla A-7-2).

En el siguiente cuadro reflejamos el color de las disoluciones antes de la extracción y después de la misma (fase orgánica), para los diferentes valores de pH ensayados.

pH	color de las disoluciones	
	antes de extraer (fase acuosa)	Después de extraer (fase orgánica)
0,90	dis. violeta pálido	disolución azul
1,75	pp violeta	" "
2,84	pp violeta	" violeta
3,70	pp violeta intenso	" "
5,95	dis. grisácea	" "
7,86	dis. amarillenta	" "
10,40	dis. incolora	" incolora
11,94	dis. incolora	" "



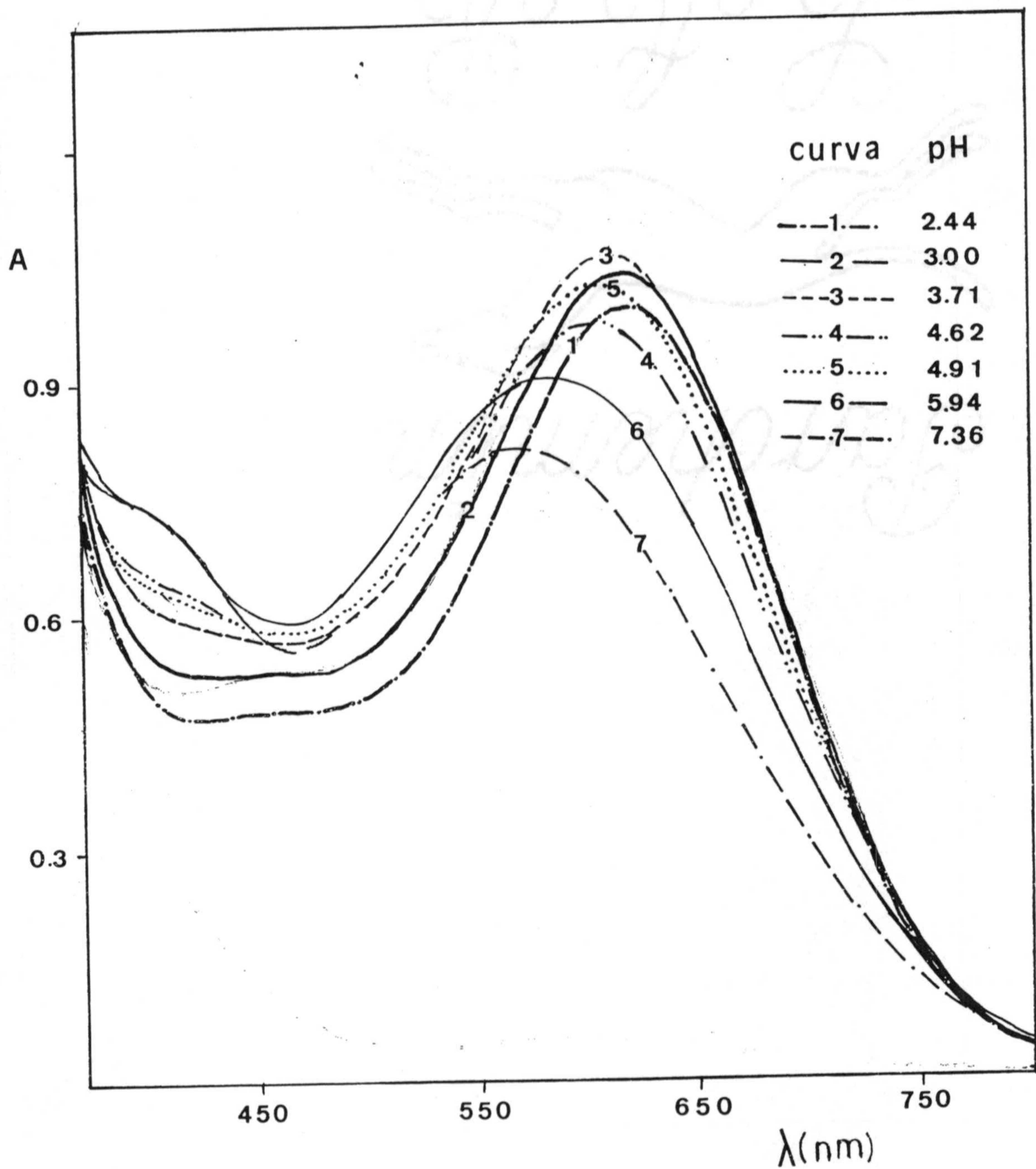


Figura 7.4.(a).- Espectros de absorción del sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno en función del pH.  $[V(V)] = 1,0 \cdot 10^{-4} M$ ;  $[5BrSHA] = 2,0 \cdot 10^{-4} M$ ;  $[NaCl] = 0,1 M$ ;  $[R]/[V(V)] = 2$ .

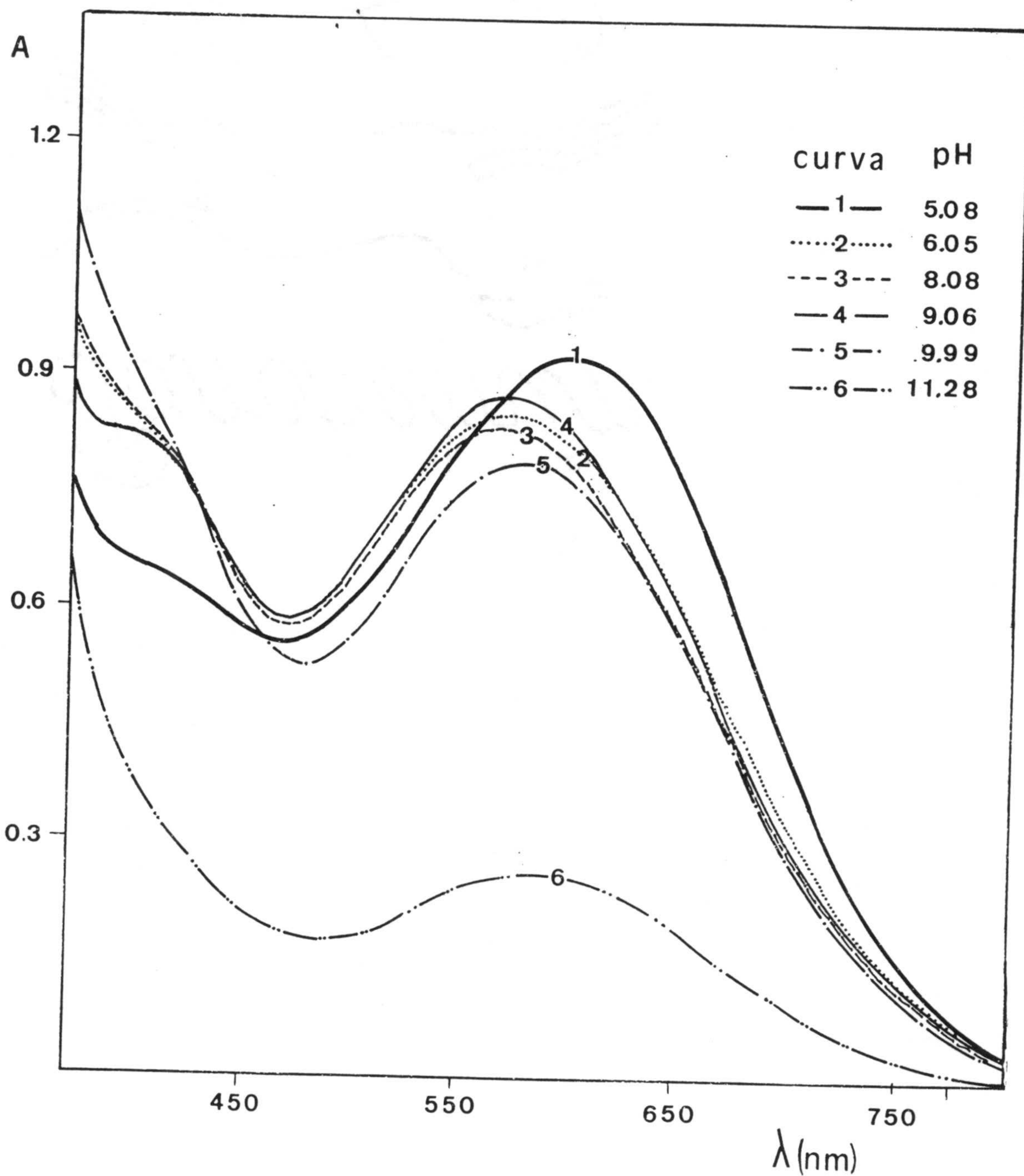


Figura 7.4 (b).- Espectros de absorción del sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno en función del pH.  $[V(V)] 1,0 \cdot 10^{-4} M$ ;  $[5BrSHA] = 2,0 \cdot 10^{-4} M$ ;  $[NaCl] = 0,1 M$ ;  $[R]/[V(V)] = 2$ .



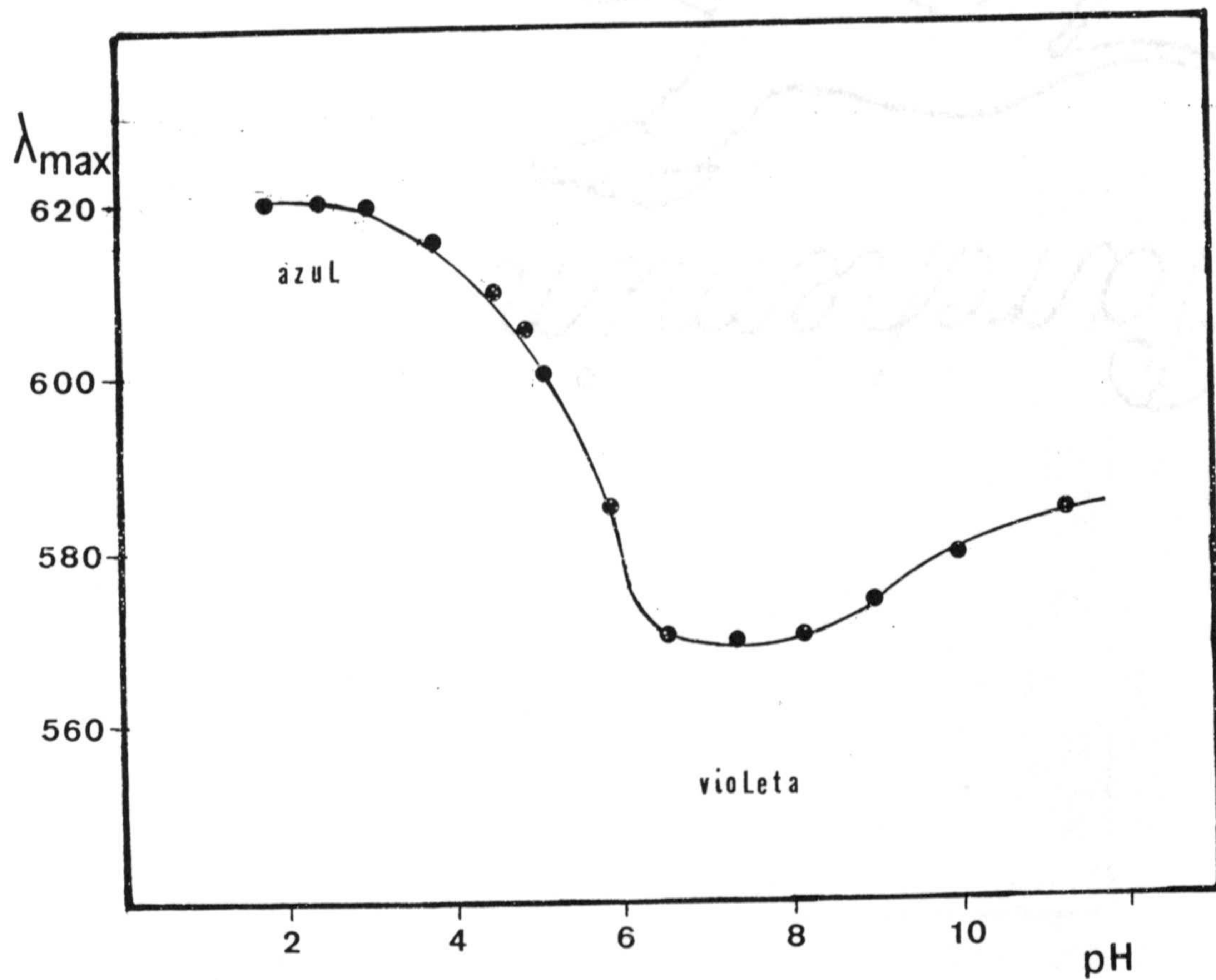


Figura 7.5.- Sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno.  
 Longitud de onda máxima en función del pH.  
 $[V(V)] = 1,0 \cdot 10^{-4} M$ ;  $[5BrSHA] = 2,0 \cdot 10^{-4} M$ ;  $[R] / [V(V)] = 2$ .

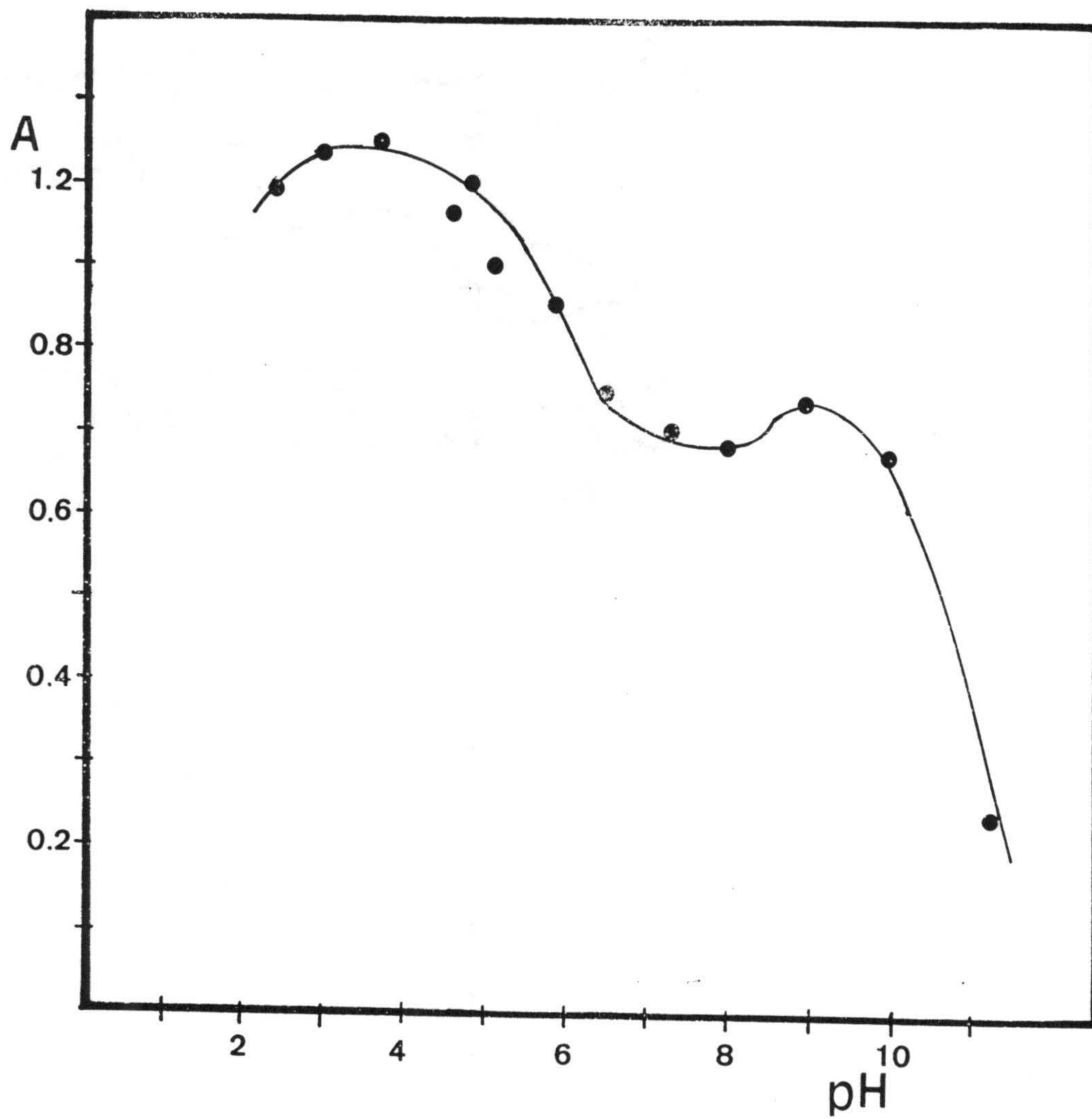
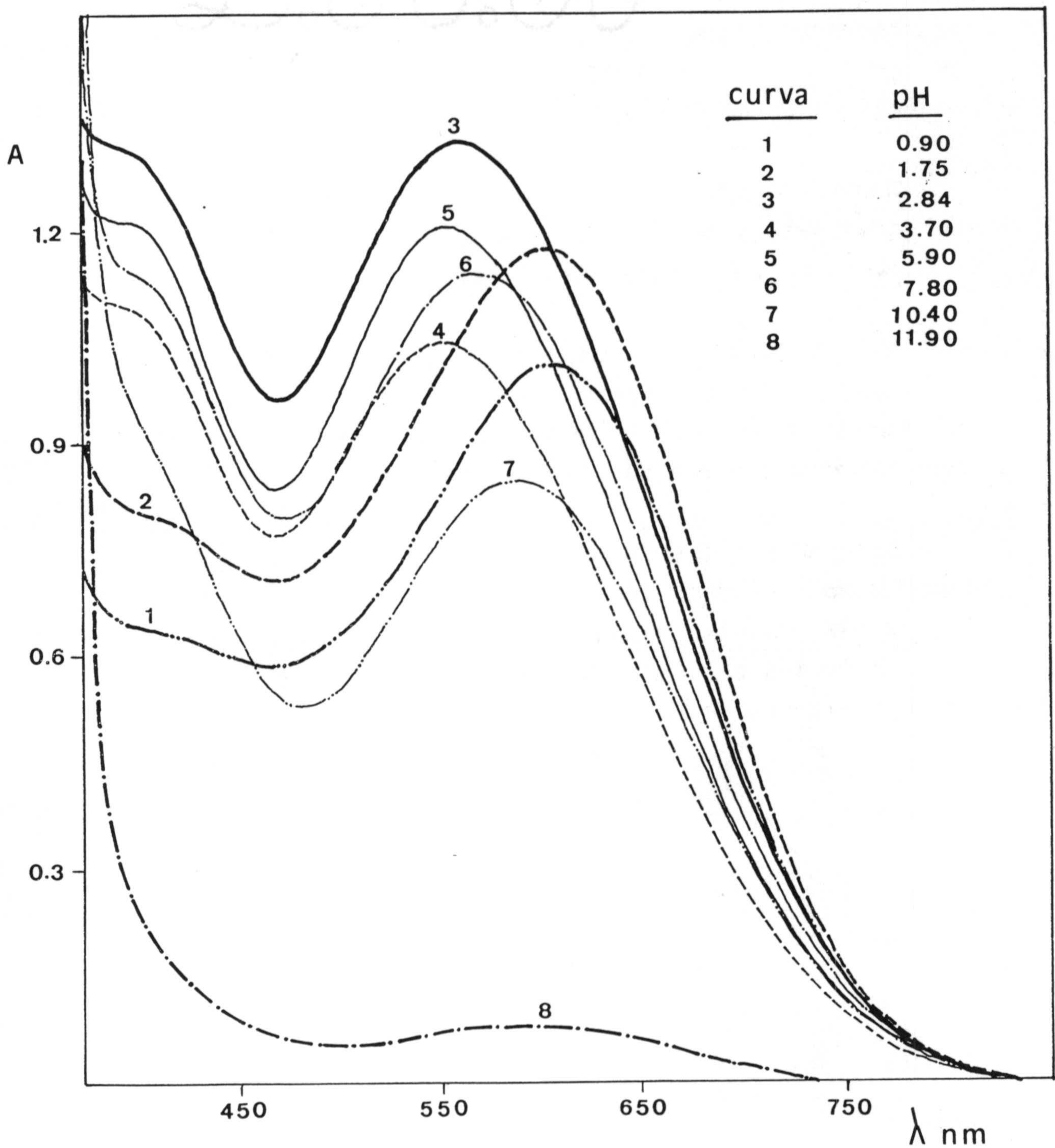


Figura 7.6.- Sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno.  
Variación de la absorbancia en función del pH.  
 $[V(V)] = 1,0 \cdot 10^{-4} M$ ;  $[5BrSHA] = 2,0 \cdot 10^{-4} M$ ;  $\lambda = 620$   
 nm.





**Figura 7.7.-** Espectros de absorción del sistema V(V)-5Br-SHA-Adogén 464 en benceno en función del pH.  
 $[V(V)] = 1,0 \cdot 10^{-4} M$ ;  $[5BrSHA] = 1,0 \cdot 10^{-3} M$ ;  $[NaCl] = 0,1 M$ ;  $[R]/[V(V)] = 10$ .

En la figura 7.8 se representa la longitud de onda del máximo en función del pH y de nuevo se produce un desplazamiento hipsocrómico al aumentar el pH: el máximo de absorción del sistema pasa de 606 nm (a pH= 0,9) a 560 nm (pH=3,5-6) y al aumentar más el pH un desplazamiento batocrómico desde 560 nm (pH= 6) hasta 595 nm ( pH = 12).

Estos desplazamientos corresponden también al paso de azul a violeta y de violeta a azul violáceo (Tabla A-7-2). Se forman también, pues, tres complejos.

En la figura 7.9 se representa la variación de la absorbancia de los extractos en función del pH a las tres longitudes de onda del máximo de absorción de los respectivos complejos y que son 620 nm, 595 nm y 560 nm.

Como puede observarse la absorbancia máxima corresponde a pH= 2,84; conforme aumenta éste disminuye la absorbancia y vuelve a aumentar a pH= 6. Se llega por tanto a la conclusión de que el máximo de absorción corresponde al complejo violeta cuya  $\lambda_{max}$  es 560 nm.



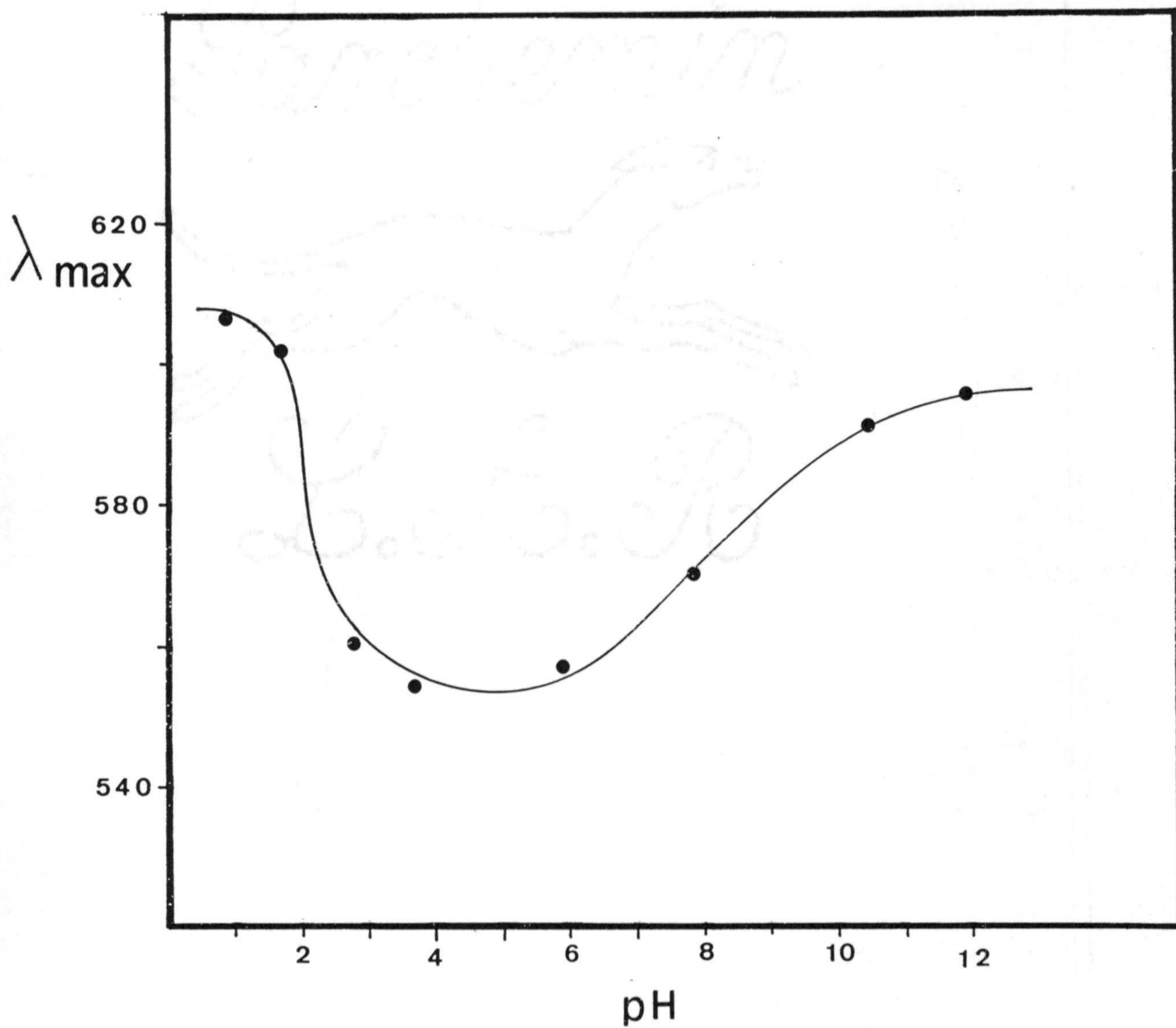


Figura 7.8.- Sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno.  
 Longitud de onda máxima en función del pH.  
 $[V(V)] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[5\text{BrSHA}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[R] / [V(V)] = 10$ .

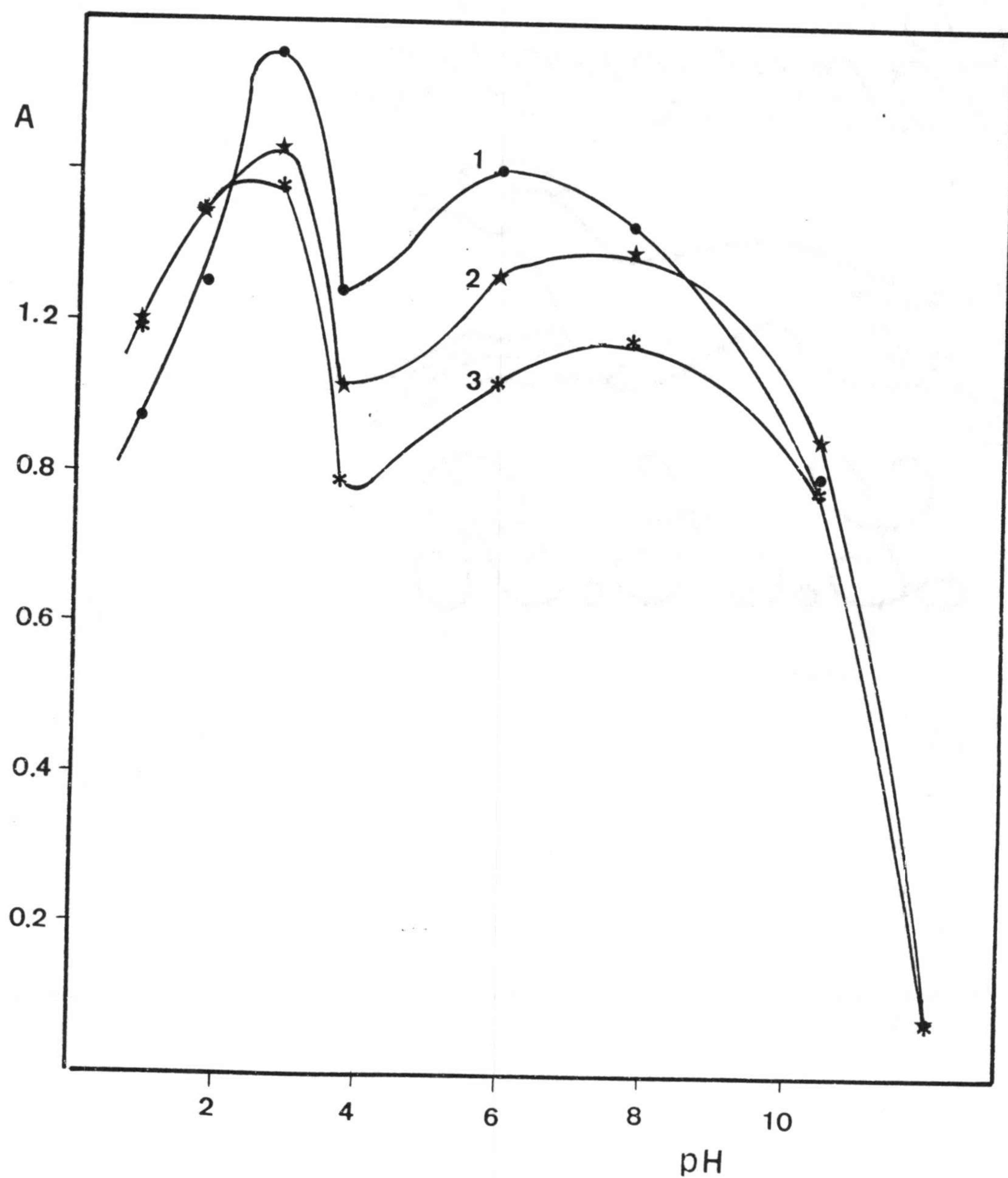


Figura 7.9.- Sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno.-  
 Variación de la absorbancia en función del pH.  
 $[V(V)] 1,0 \cdot 10^{-4} M$ ;  $[5BrSHA] = 1,0 \cdot 10^{-3} M$ ; 1)  $\lambda = 560 \text{ nm}$ ; 2)  $\lambda = 595 \text{ nm}$ ; 3)  $\lambda = 620 \text{ nm}$ .



C) Espectros de absorción en función del pH para una razón molar R/V(V) = 40.

Se preparan diversas disoluciones acuosas, a diferentes valores de pH, cuyas concentraciones de V(V) y de 5BrSHA son  $4,9 \cdot 10^{-5} \text{M}$  y  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$  respectivamente.

Dichas disoluciones son extraídas con un volumen de disolución bencénica de Adogén  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$  de tal forma que la razón de fases  $V_w/V_o$  sea igual a 2.

Se registran los espectros de los extractos orgánicos, obtenidos de igual forma que los anteriores (figura 7.10), pero debemos hacer notar que los valores de absorbancia no son comparables respecto a los de los apartados A) y B), pues se ha partido de concentraciones diferentes de V(V)

Al analizar estos espectros, se observa que los máximos de absorción se han desplazado más aún hacia valores menores y todas las disoluciones, excepto la correspondiente a pH = 9,3, presentan color violeta, hecho que se pone también de manifiesto en la tabla A-7-3.

En la figura 7.11 se representa el desplazamiento de la longitud de onda del máximo en función del pH. Para esta razón molar ha desaparecido el complejo azul y solo existe un desplazamiento batocrómico desde 555-560 nm (complejo violeta) y a pH 1,5-6, hasta una longitud de onda de 590 nm a pH = 10,5 (color azul violáceo).

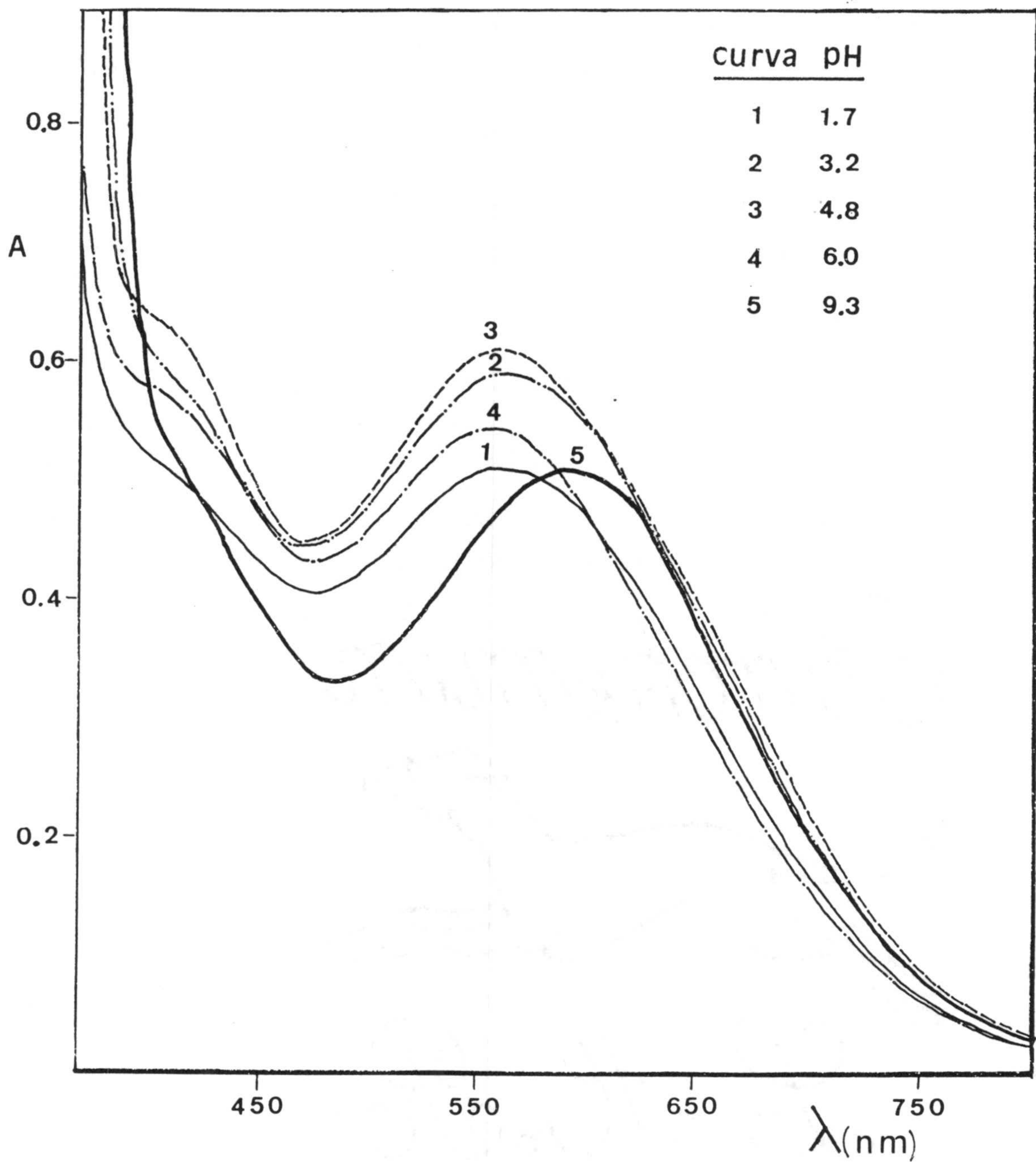


Figura 7.10.- Espectros de absorción del sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno en función del pH.-  $[V(V)] = 4,9 \cdot 10^{-5} M$ ;  $[5BrSHA] = 2,0 \cdot 10^{-3} M$ ;  $[NaCl] = 0,1 M$ ;  $R / V(V) = 40$ .



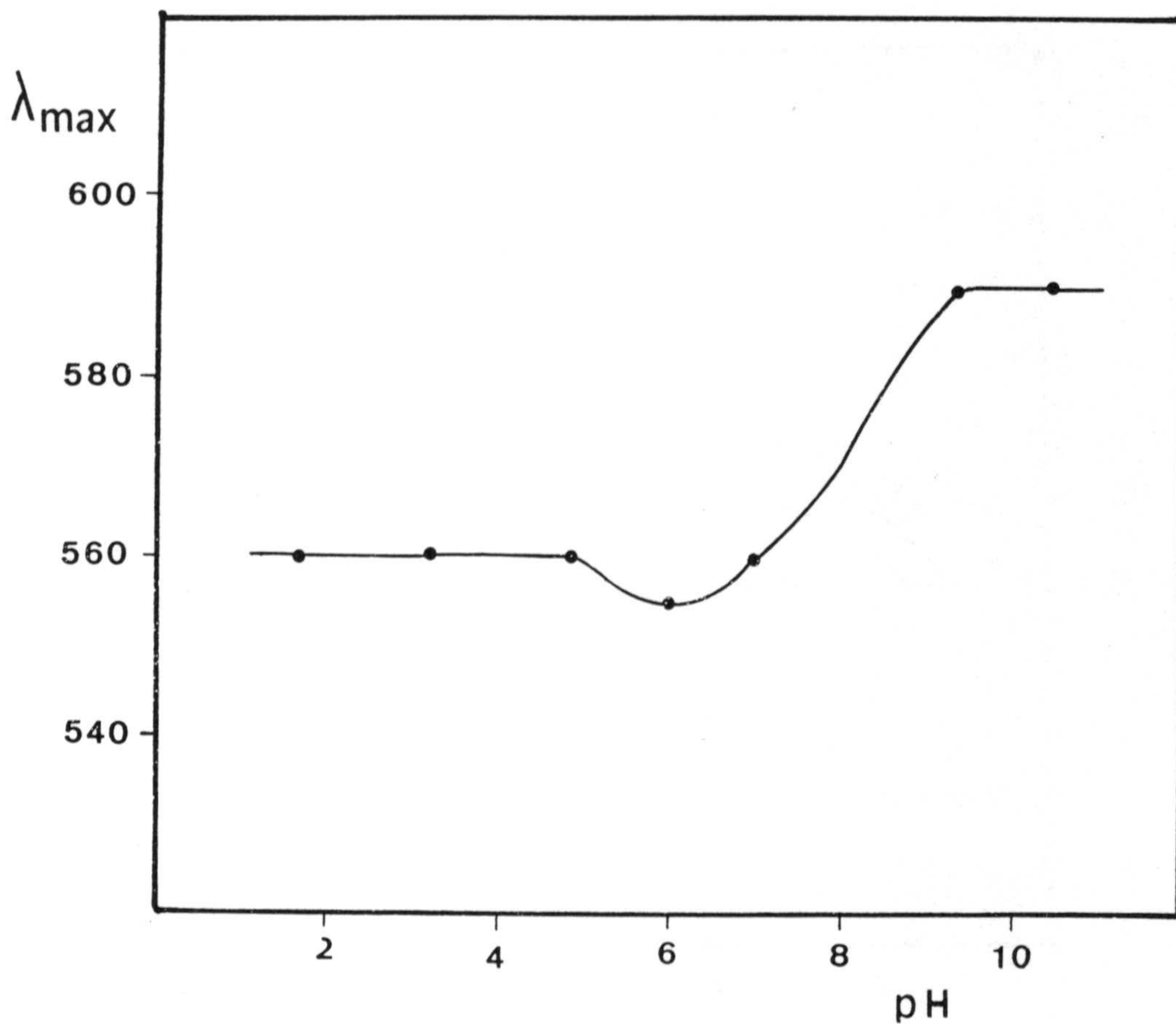


Figura 7.11.- Sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno.-  
Longitud de onda máxima en función del pH.  
 $[V(V)] = 4,9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[5\text{BrSHA}] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[R] / [V(V)] = 40$ .

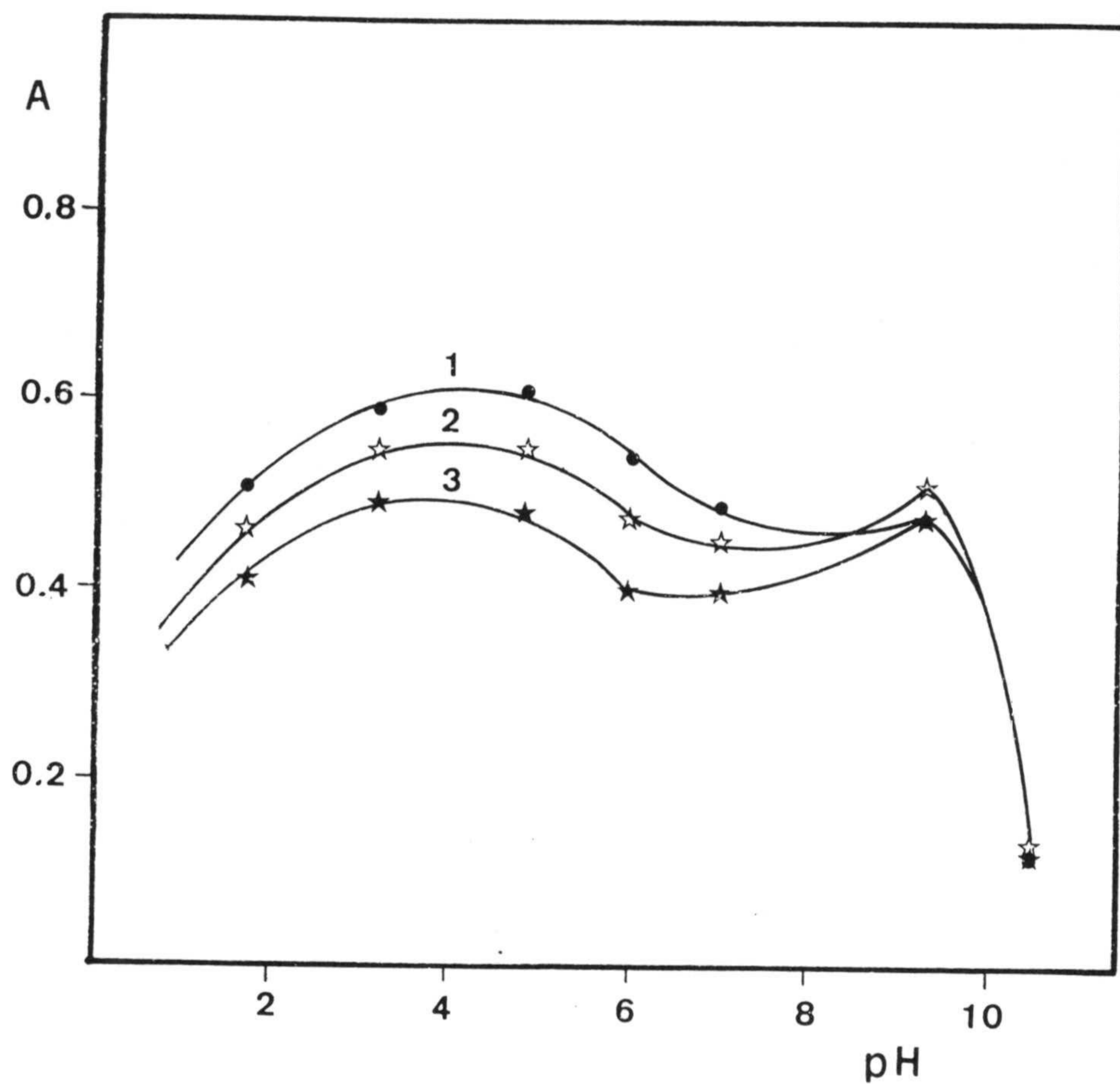


Figura 7.12.- Sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno.-  
 Variación de la absorbancia en función del  
 pH.-  $[V(V)] = 4,9 \cdot 10^{-5} M$ ;  $[5BrSHA] = 2,0 \cdot 10^{-3} M$ ;  
 1)  $\lambda = 560 \text{ nm}$ ; 2)  $\lambda = 595 \text{ nm}$ ; 3)  $\lambda = 620 \text{ nm}$ .  
 $[R]/[V(V)] = 40$ .



En la figura 7.12 se representa la variación de la absorbancia de los extractos en función del pH a 560, 590 y 620 nm (Tabla A-7-3).

Como puede verse, la absorbancia máxima corresponde a un pH = 4,85, cuya longitud de onda máxima es 555 nm, es decir, corresponde al complejo violeta.

En la Tabla 7-1 bis se resumen para los tres complejos los valores de pH óptimos a las diversas razones molares, la posición del máximo y la absorbancia correspondiente.

TABLA 7-1 Bis

Valores de pH óptimo, posición del máximo y absorbancia para los diversos complejos del 5BrSHA.

[ R ] / V(V)	Azul			Violeta			Azul-violáceo		
	$\lambda_{\max}$	pH <sub>opt</sub>	A	$\lambda_{\max}$	pH <sub>opt</sub>	A	$\lambda_{\max}$	pH <sub>opt</sub>	A
2	620	2-3	1,032- 0,990	565	6,5	0,765	590	11,3	0,240
10	606	0,9	0,992	560	3,5-6	1,035- 1,200	595	12,0	0,075
40	-	-	-	560	1,5-6	1,000- 1,200	590	9-10,5	0,500- 0,130

Se observa que conforme crece la proporción de ácido 5BrSHA, se necesita una mayor acidez para la óptima formación-extracción del respectivo complejo, o lo que es lo mismo, cuanto mayor es la concentración de ligando, menor será el pH en la extracción. Este es un hecho conocido, general en la extracción de quelatos metálicos (150).

En nuestro caso este fenómeno explicaría que el complejo azul no se forme para la razón  $[R]/[V(V)] = 40$  en el rango de valores de pH en el que se ha trabajado.

A raíz de los resultados obtenidos en las experiencias que anteceden podemos seleccionar dos valores concretos de pH para pasar a estudiar a continuación la influencia de la razón  $[R]/[V(V)]$ , manteniendo fijo un valor de pH.

Los valores de pH elegidos son 3,9 y 4,8. El primero de ellos conduce a una absorbancia alta para una razón molar de 2 siendo  $\lambda_{\max} = 620$  nm. En cambio pH = 4,8 conduce a unos valores de absorbancia altos cuando  $R / V(V) = 40$  y  $\lambda_{\max} = 550$  nm.



### 7.2.2.- Influencia de la razón molar R/V(V) a un pH dado.

#### A) pH=3,9.

Se preparan disoluciones acuosas que contienen, para un volumen final de 10 ml, volúmenes crecientes de 5BrSHA  $7,4 \cdot 10^{-4} \text{M}$ , una concentración de V(V) igual a  $5,9 \cdot 10^{-6} \text{M}$ , NaCl igual a 0,1 M y el volumen adecuado de disolución reguladora ácido ftálico/hidrógeno ftalato de  $\text{pH} = 3,9$  y  $C_t = 0,1 \text{ M}$ . Las razones molares [R] / [V(V)] ensayadas varían desde 1 hasta 40 (a partir de la razón 50 se produce la precipitación del 5BrSHA y las disoluciones quedan completamente turbias).

Estas disoluciones se extraen con disolución bencénica de Adogén 464  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . Los espectros de la fase orgánica, registrados frente a un blanco de Adogén 464 en benceno  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  se muestran en la fig. 7.13.

En la fig. 7.14 se puede ver como varía la longitud de onda del máximo de absorción en función de la razón molar R/V(V): existe un sólo complejo para el rango de razones molares comprendidas entre 2 y 5 al que corresponde  $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$ , produciéndose desde ese momento un desplazamiento hipsocrómico de la posición del máximo de absorción conforme crece la razón molar hasta situarse  $\lambda_{\text{max}}$  en 550 nm para una razón  $R / V(V) = 40$ . De los dos complejos, el azul, ( $\lambda_{\text{max}} = 620$ ) tiene pues, una mayor zona de existencia (es decir, un rango de razones molares más amplio) que el complejo violeta ( $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$ ).

Esta experiencia confirma los resultados de la anterior.

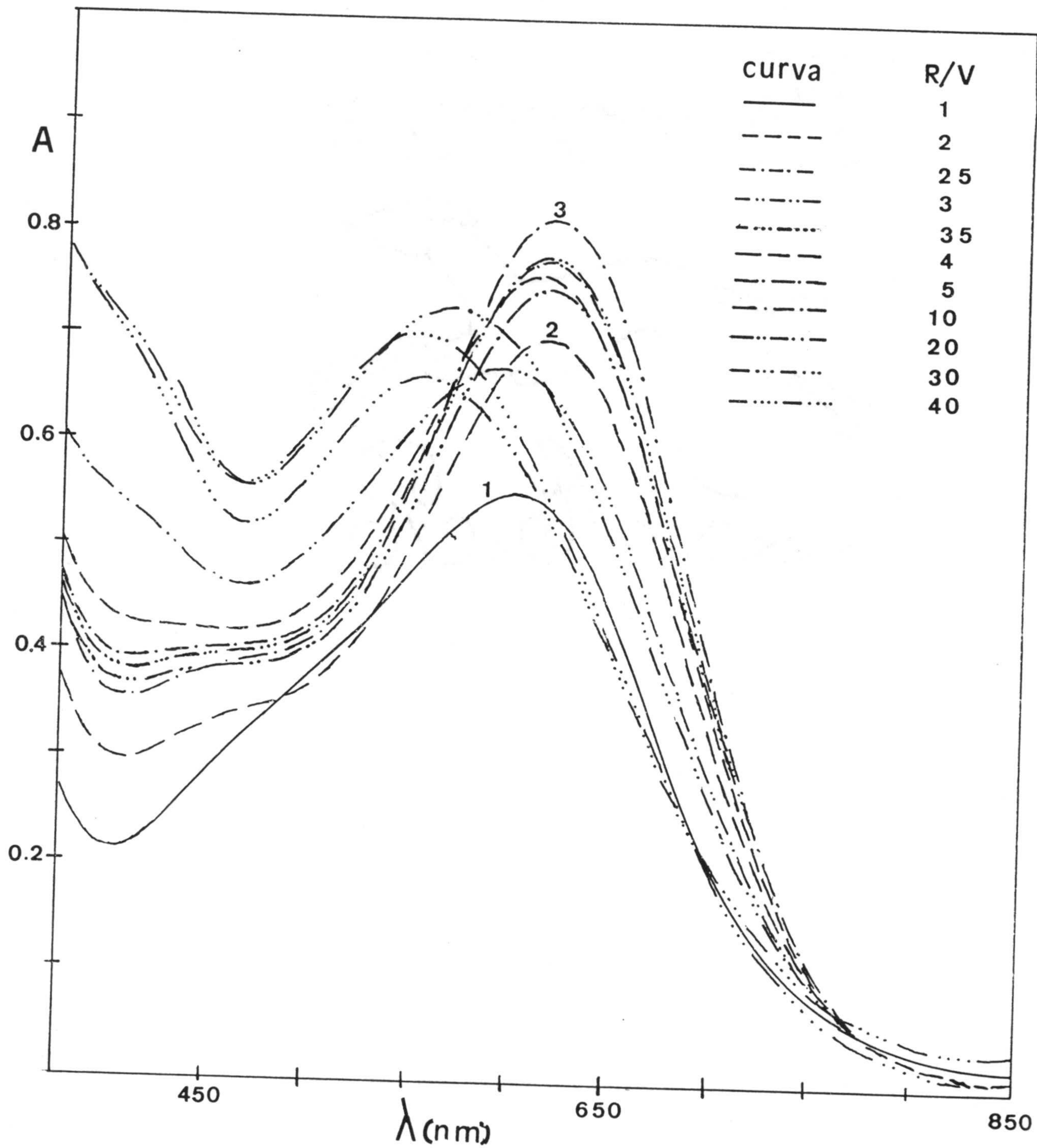


Figura 7.13.- Espectros de absorción del sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en función de la razón molar. pH = 3,9.



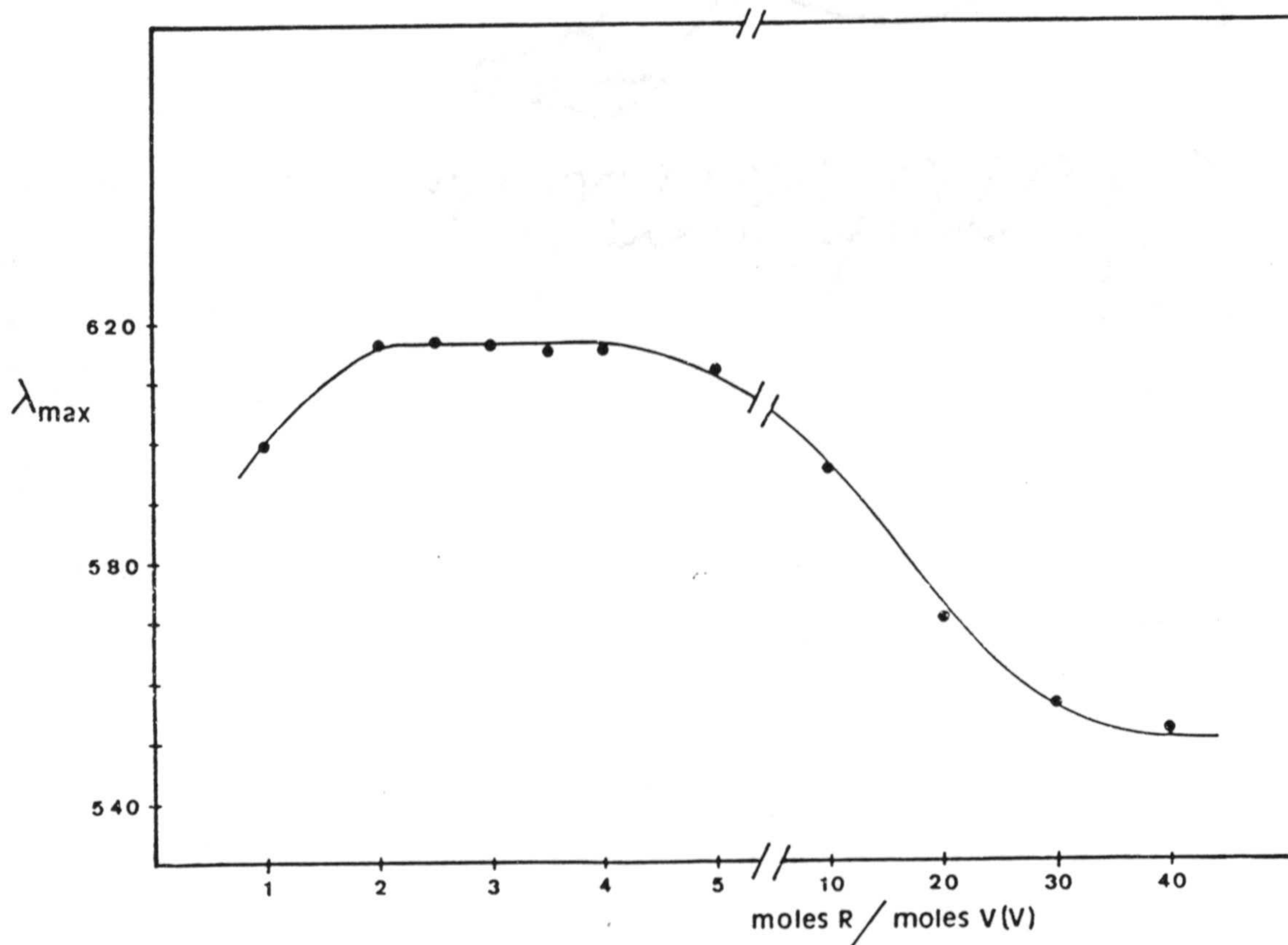


Figura 7.14.- Sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno.- Variación de la longitud de onda máxima en función de la razón molar.  $[R] / [V(V)]$ ; pH = 3,9.

B) pH = 4.8.

Se preparan varias disoluciones que son  $4.9 \cdot 10^{-5}$  M en V(V), conteniendo volúmenes crecientes de 5BrSHA  $10^{-3}$  M, NaCl suficiente para ser 0,1 M en esta sal y el volumen adecuado de disolución reguladora hidrogenoftalato/ftalato. de pH = 4,8 y  $C_t = 0,1$  M.

10 ml de cada disolución se extraen con 5 ml de disolución bencénica de Adogén 464  $1,0 \cdot 10^{-2}$  M. Los espectros de la fase orgánica, obtenidos de modo análogo a la experiencia anterior, se muestran en la fig. 7.15.

En la fig. 7.16 se representa  $\lambda_{\max}$  en función de la razón R / V(V). Como se observa, a razones molares muy bajas (0,5-2) tiene existencia el complejo azul ( $\lambda_{\max} = 620$  nm) y conforme crece la razón R / V(V) se produce un desplazamiento hipsocrómico del máximo que llega a situarse en 560 nm para R / V(V) = 5 (complejo violeta).

A raíz de los resultados de estas dos experiencias caben dos posibilidades: si se escoge como pH de trabajo el valor 3,9 conviene trabajar con el complejo azul ( $\lambda_{\max} = 620$  nm). En cambio si se opta por pH = 4,8, dado el escaso rango de existencia del complejo azul, resulta más indicado emplear una razón R / V(V) = 5 o mayor y trabajar con el complejo violeta que existe, por lo menos, hasta una razón molar de 40.

Al comprobar que en la bibliografía no hay prácticamente ningún estudio sobre el complejo azul que forman los ácidos hidroxámicos con el V(V), nos inclinamos por elegir como pH de trabajo el valor 3,9.

Efectivamente, de las más de doscientas reacciones descritas en bibliografía para la determinación extrac-



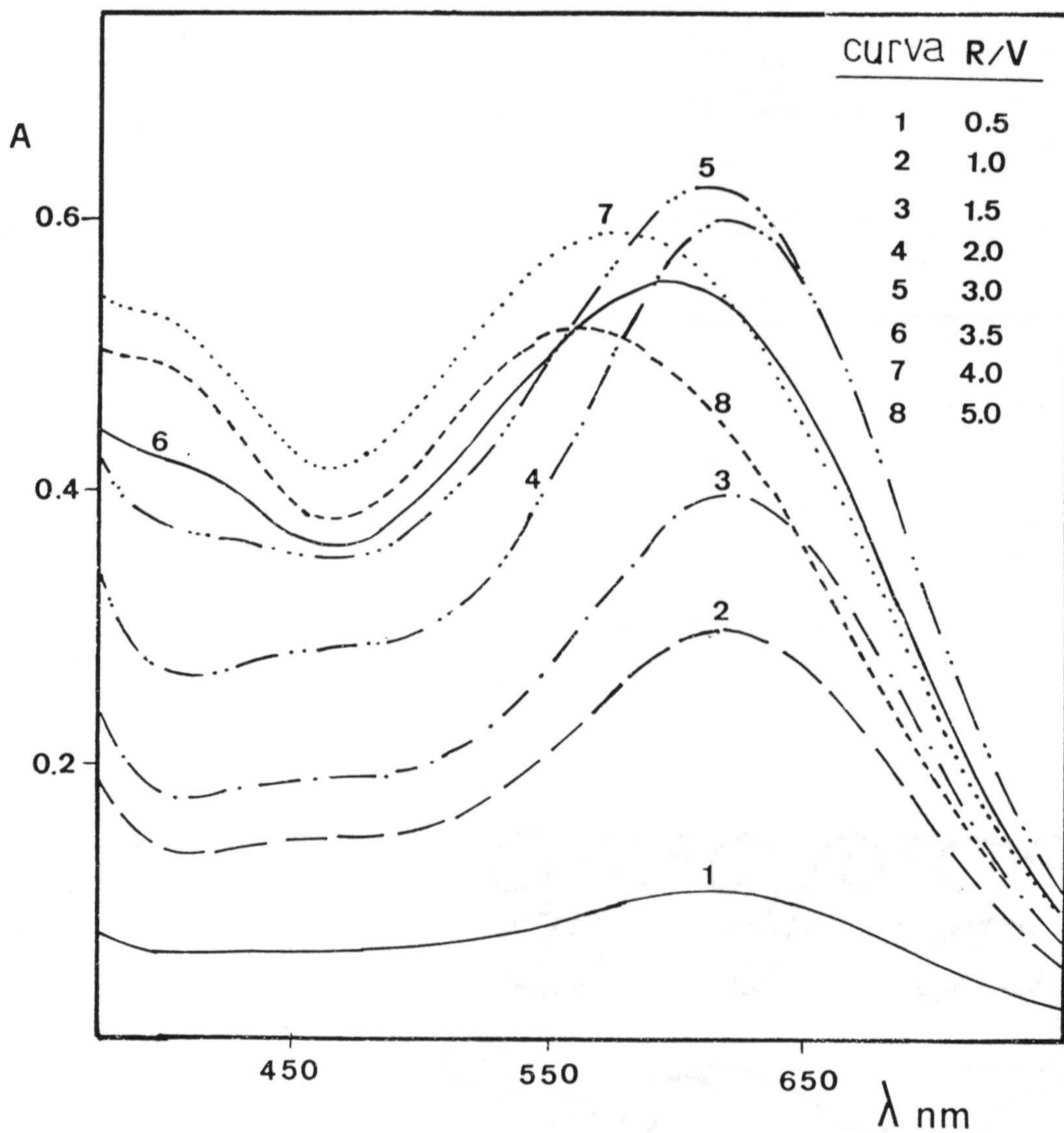


Figura 7.15.- Espectros de absorción del sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno en función de la razón molar  $[R]/[V(V)]$ . pH = 4,8.

to-espectrofotométrica de V(V) basadas en la reacción de este ión con ácidos hidroxámicos (125) tan solo hay una que origina color azul ( $\lambda_{\text{max}} = 645 \text{ nm}$ ): se trata del ácido o-metoxifenol benzohidroxámico en medio HCl 6-8 M (162) usando  $\text{CHCl}_3$  como extractante ( $\epsilon = 5950 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

Por otra parte, la longitud de onda de trabajo (620 nm) puede brindar, a priori, una mayor selectividad para la reacción del 5BrSHA con vanadio.

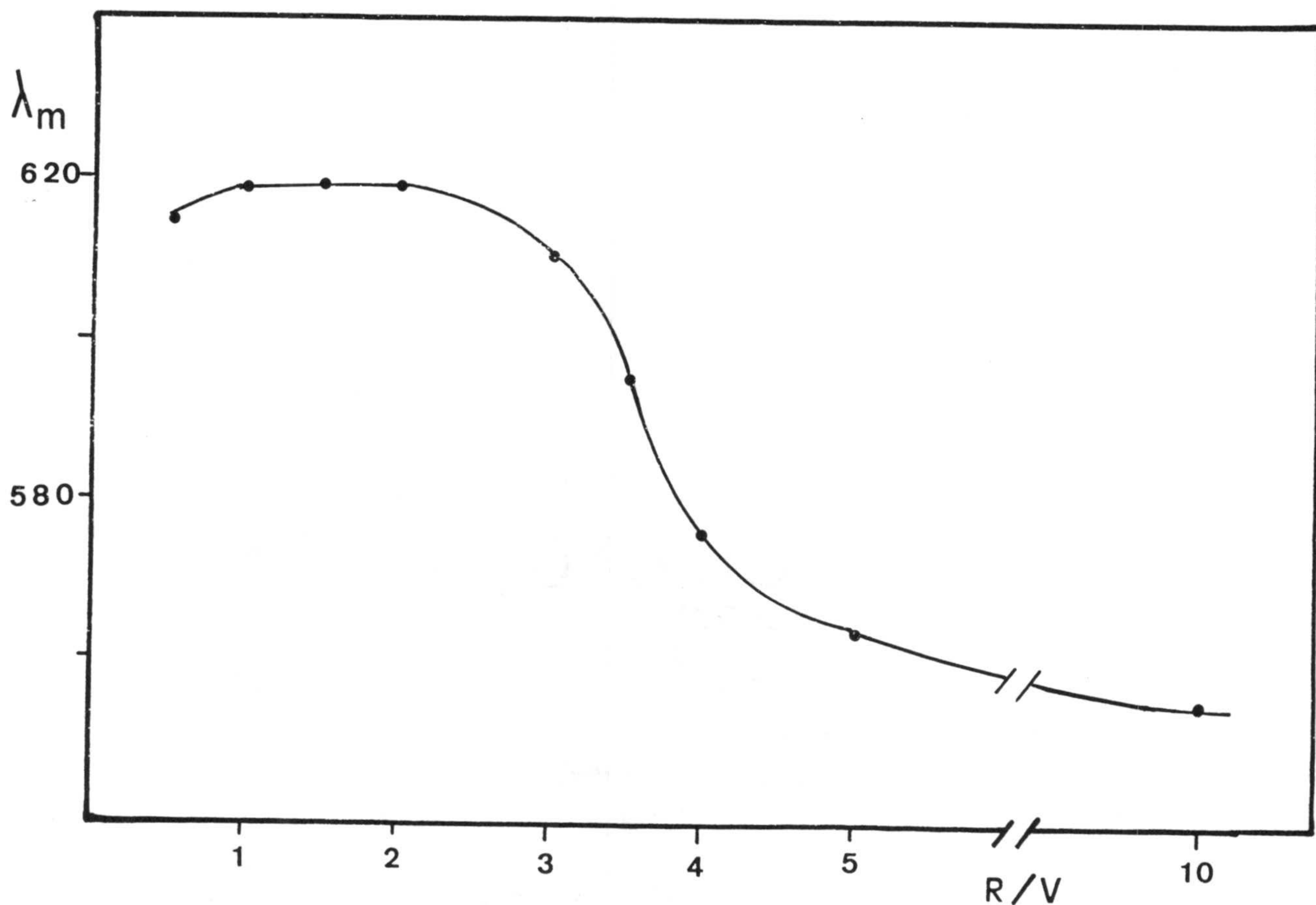


Figura 7.16.- Sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno.- Variación de la longitud de onda máxima en función de la razón molar  $[R/[V(V)]]$ ; pH = 4,8.



### 7.2.3.- Influencia de la concentración de disolución reguladora.-.

Para establecerla operamos con disoluciones acuosas que para un volumen final de 25 ml contienen 1 ml de reactivo 5BrSHA  $5 \cdot 10^{-3}$  M, una concentración de V(V)  $7,8 \cdot 10^{-5}$  M, NaCl 0,1 M y cantidades variables de disolución reguladora ácido ftálico/monohidrógeno ftalato potásico 0,1 M, pH = 3,9. Después de medir el pH, se toman 10 ml de la disolución y se extraen con 5 ml de disolución bencénica de Adogén  $1,0 \cdot 10^{-2}$  M.

Los valores de absorbancia de los extractos así obtenidos se reúnen en la tabla 7.2. De ella se deduce que 14 ml de disolución reguladora son adecuados para un volumen final de fase acuosa de 25 ml.

TABLA 7.2

Influencia de la concentración de la disolución reguladora ácido ftálico/monohidrógeno ftalato potásico  $C_T = 0,1$  M, pH = 3,9, sobre el sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno.  $\lambda = 620$  nm.

V(ml) disolución reguladora	pH	A
2,0	4,28	0,782
6,0	4,00	0,895
10,0	3,97	0,925
14,0	3,90	0,958
18,0	3,90	0,954

#### 7.2.4.- Influencia de la concentración de reactivo.

Para establecerla se preparan disoluciones acuosas que para un volumen final de 10 ml contienen cantidades variables y crecientes de reactivo  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M una concentración de V(V)  $5,9 \cdot 10^{-5}$  M NaCl 0,1 M y 5,5 ml de disolución reguladora ácido ftálico/monohidrógeno de pH = 3,9. Estas disoluciones se extraen con 5 ml de disolución bencénica de Adogén 464  $1,0 \cdot 10^{-2}$  M.

Los resultados se recogen en la tabla A-7-4 y se representan en la figura 7.17 donde puede observarse que por encima de un volumen de reactivo de 1,5 ml, no varían los valores de absorbancia y esto viene a representar una razón molar  $[R] / [V(V)]$  de 2,5. Para sucesivas experiencias se optó por una concentración de 5BrSHA  $2,0 \cdot 10^{-4}$  M, lo que equivale a adicionar 2 ml de disolución de reactivo  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M para un volumen final de fase acuosa de 10 ml.



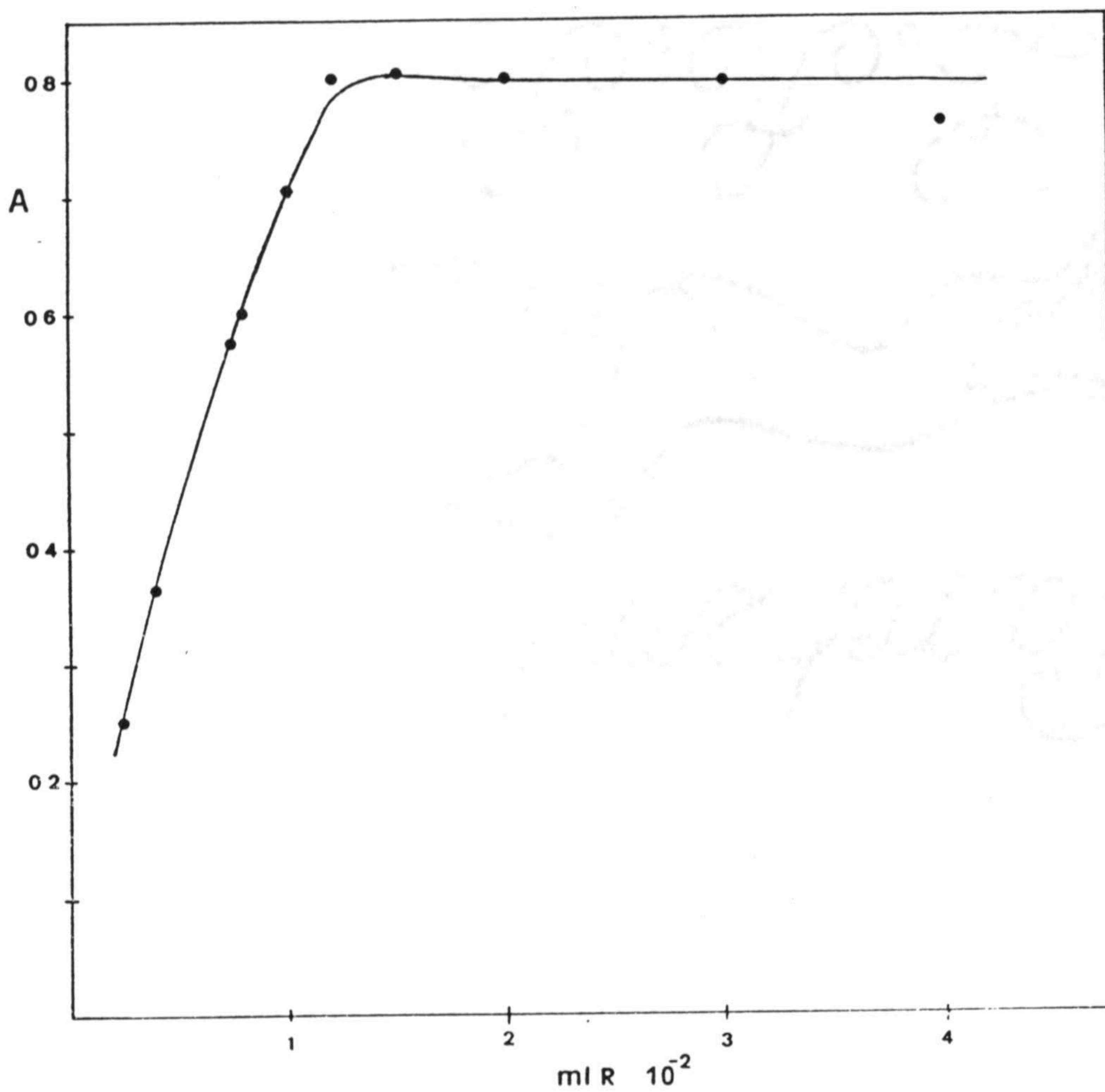


Figura 7.17.- Sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno.-  
Influencia de la concentración de reactivo.  
 $[V(V)] = 5,9 \cdot 10^{-5} M$ ;  $[Adogén\ 464] = 1,0 \cdot 10^{-2} M$ ;  
 $[NaCl] = 0,1 M$ ;  $V_w/V_o = 2$ ;  $pH = 3,9$ .

### 7.2.5.- Influencia de la concentración de Adogén 464.-

Para estudiarla se procedió a la extracción de disoluciones acuosas que eran  $5,9 \cdot 10^{-5}$  M en V(V) y  $2 \cdot 10^{-4}$  M en 5BrSHA, tamponadas con ácido ftálico / hidrógeno ftalato de pH = 3,9 y a fuerza iónica constante en NaCl (0,1 M).

Dicha extracción se llevó a cabo con un volumen de disolución bencénica de Adogén 464 de concentración variable y creciente, de tal modo, que la relación de fases  $V_w/V_o$  fuese igual a 2.

Los valores de absorbancia de los extractos así obtenidos se recogen en la Tabla A-7-5 y se representan en la figura 7.18.

Se deduce que una concentración de disolución bencénica de Adogén 464 igual a  $4,0 \cdot 10^{-4}$  M es suficiente para extraer todo el complejo, y concentraciones mas altas no afectan la absorbancia (al menos hasta  $1,0 \cdot 10^{-2}$  M).

Para sucesivas experiencias se fijó la concentración de Adogén en  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M.



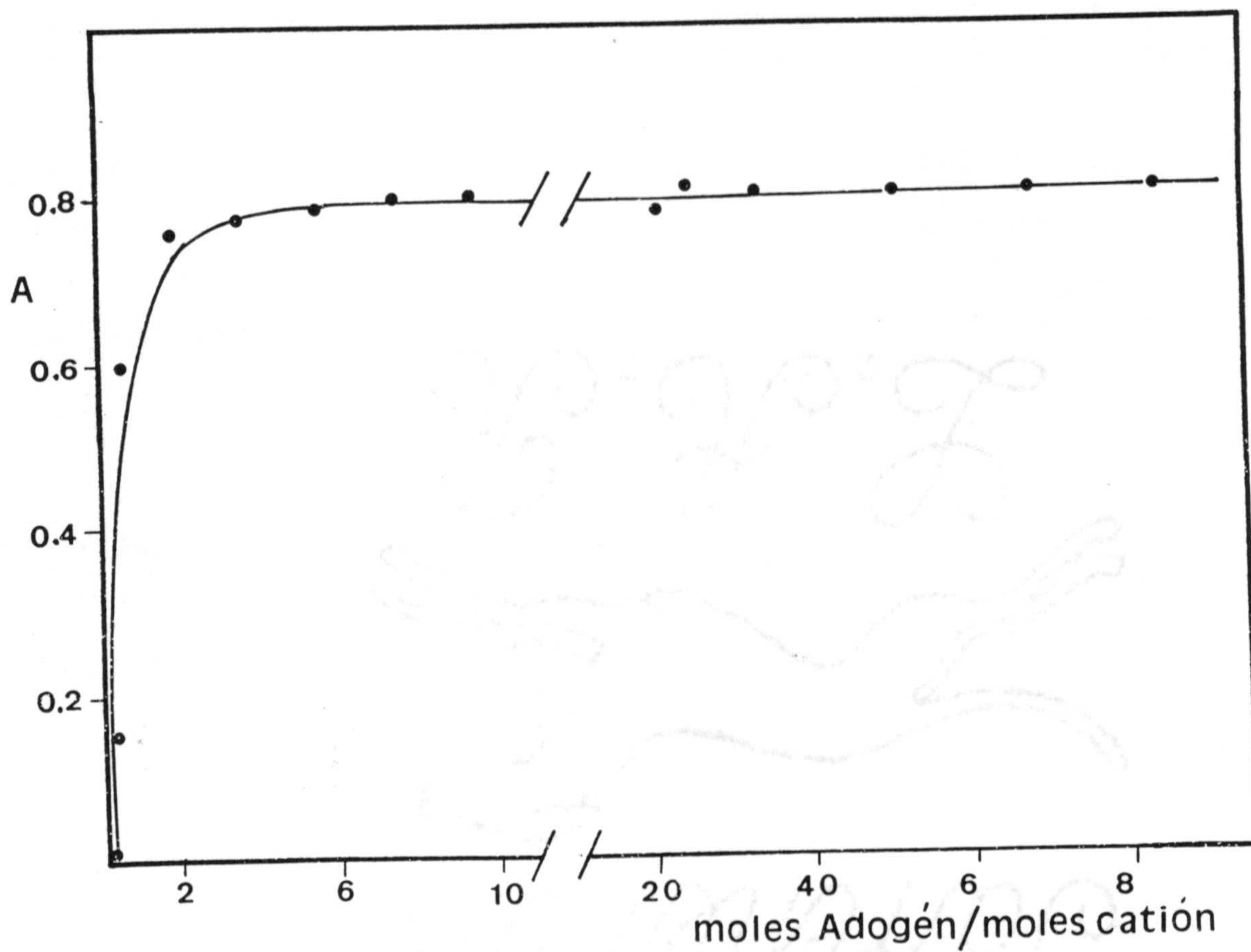


Figura 7.18.- Sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno.  
 Influencia de la concentración de Adogén 464.  
 $[V(V)] = 5,9 \cdot 10^{-5} M$ ;  $[5BrSHA] = 2,0 \cdot 10^{-4} M$ ;  $[NaCl] = 0,1 M$ ;  $V_w/V_o = 2$ .

### 7.2.6.- Influencia del tiempo de agitación.-

En embudos de decantación de 50 ml, se procedió a la extracción con 5 ml de disolución bencénica de Adogén  $1,0 \cdot 10^{-2} M$ , de 10 ml de varias disoluciones acuosas que eran  $5,9 \cdot 10^{-5} M$  en V(V),  $2,0 \cdot 10^{-4} M$  en 5BrSHA, 0,1 M en NaCl y que fueron reguladas con 5 ml de disolución tampón de pH = 3,9.

Se variaron los tiempos de agitación y los resultados obtenidos en la tabla A-7-12 nos indican que a partir de un tiempo de agitación de 5 minutos, la absorbancia de los extractos no sufre variación (Figura 7.18 bis), mientras que un tiempo inferior a éste no es suficiente para alcanzar la absorbancia máxima.

El estudio cinético de la extracción de quelatos metálicos (150), que son procesos de extracción líquido-líquido lentos, pone de manifiesto que son tres las etapas que constituyen el proceso de transferencia de materia:

1) Difusión de la especie transferible desde una fase a la superficie de la interfase.

2) Difusión a través de la interfase.

3) Difusión desde la interfase hasta la otra fase.

Las etapas 1) y 3) son procesos muy rápidos (difusiones de remolino) y por tanto no son determinantes en la cinética global de la extracción líquido-líquido. En cambio la etapa 2) suele ser muy lenta, y por tanto, controla la velocidad de transporte.

Se ha demostrado experimentalmente que la agitación acelera el transporte de materia y hace mínima su influencia



sobre la velocidad global de la extracción líquido-líquido. En nuestro caso parece ser que la etapa 2) no es realmente lenta.

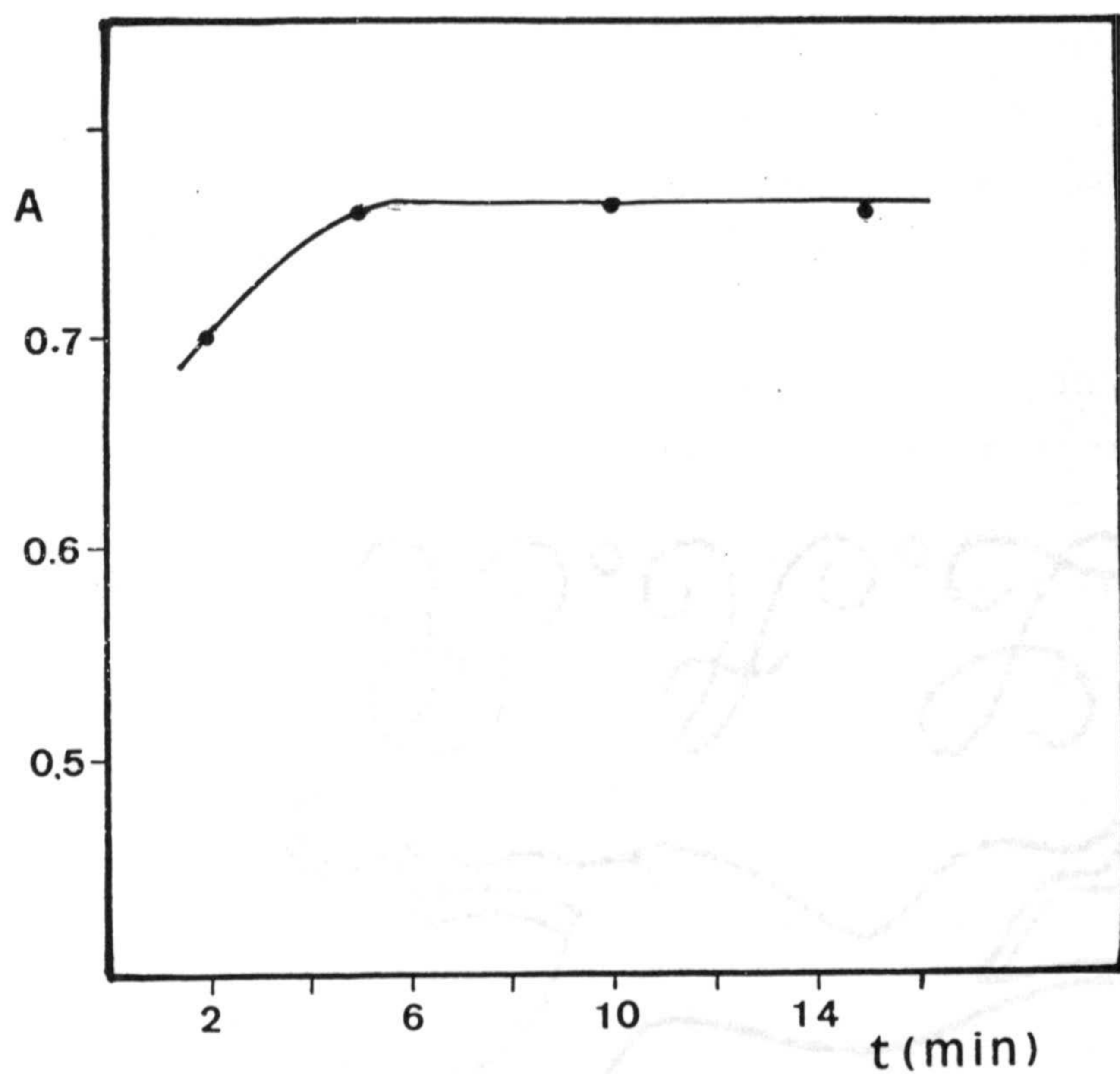


Figura 18. Bis.- Influencia del tiempo de agitación.-  
 $[V(V)] = 5,9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[5\text{BrSHA}] = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$ ;  $V_w/V_0 = 2$ .

### 7.2.7.- Influencia del orden de adición.-

El procedimiento seguido fue el mismo que se ha indicado en el apartado anterior, aunque con diferentes órdenes de adición (seis posibilidades diferentes) y agitando las muestras durante cinco minutos.

Los valores de absorbancia reflejados en la Tabla 7-4 nos indican que el orden de adición influye notablemente sobre la formación del complejo, experimentando una notable disminución cuando se añade el tampón en primer o segundo lugar y mas aún cuando se añade antes el catión que el reactivo.

Parece ser que es preciso que el reactivo y el catión hayan reaccionado previamente de alguna manera, para que después, la adición del tampón sea eficaz, llevando la absorbancia a valores mas altos.

Como vemos, la segunda , cuarta y quinta combinación de la Tabla 7-4 son las que presentan la absorbancia menor, y en los tres casos se ha añadido el tampón antes que el reactivo o el catión.

De los datos de esta experiencia elegimos un orden de adición R+C+T.

En bibliografía hemos encontrado descrito un resultado similar para el complejo Fe(III)-ácido dipicolindihidroxámico (120), en donde el orden C+T+R disminuye el valor de la absorbancia a la mitad respecto del orden C+R+T.



TABLA 7-4

Orden de adición	A
cación + reactivo + tampón	0,720
cación + tampón + reactivo	0,226
reactivo + cación + tampón	0,737
reactivo + tampón + cación	0,298
tampón + cación + reactivo	0,192
tampón + reactivo + cación	0,435

C = disolución de V(V)

R = disolución de 5BrSHA

T = disolución reguladora

7.2.8.- Influencia de la relación volumen de fase acuosa (V<sub>w</sub>)/volumen de fase orgánica (V<sub>o</sub>).

Hasta ahora hemos venido utilizando una razón de fases  $V_w/V_o=2$ , como ya se ha indicado en los apartados anteriores. Sin embargo vamos a comprobar como influye esta variable sobre la extracción del complejo.

El rango de razón de fases que vamos a ensayar es de 1 a 5; razones de fases que no estén incluidas en este rango no se ensayan, pues según Marcus (82) trabajar bajo condiciones analíticas fuera del rango 1-5 supone una cierta dificultad.

Para llevar a cabo la experiencia preparamos cinco disoluciones acuosas cuyos volúmenes son 5, 10, 15, 20 y 25 ml respectivamente y todas contienen el mismo número de moles de V(V) ( $5,9 \cdot 10^{-7}$ ) el mismo número de moles de 5BrSHA ( $2 \cdot 10^{-6}$ ), cantidades de tampón proporcionales al volumen final de disolución acuosa y NaCl 0,1 M.

A continuación se extraen estas disoluciones con 5 ml de disolución bencénica de Adogén 464  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M y después de agitar, separar y filtrar se efectúan las medidas de absorbancia que se recogen en la tabla 7-5 y representan en la figura 7-19., de donde se deduce que podemos utilizar una razón de fases  $V_w/V_o = 5$  sin que disminuya la absorbancia, lo cual tiene la ventaja de que se logra una notable concentración de V(V).

TABLA 7-5

Influencia de la razón volumen de fase acuosa/volumen de fase orgánica ( $V_w/V_o$ ) sobre la absorbancia del sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno. Moles 5BrSHA =  $2,0 \cdot 10^{-6}$ ; moles V(V) =  $5,9 \cdot 10^{-7}$ ; [Adogén] =  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M; pH = 3,9;  $\lambda = 620$  nm.

Vw/Vo	A
1	0,716
2	0,792
3	0,763
4	0,772
5	0,785



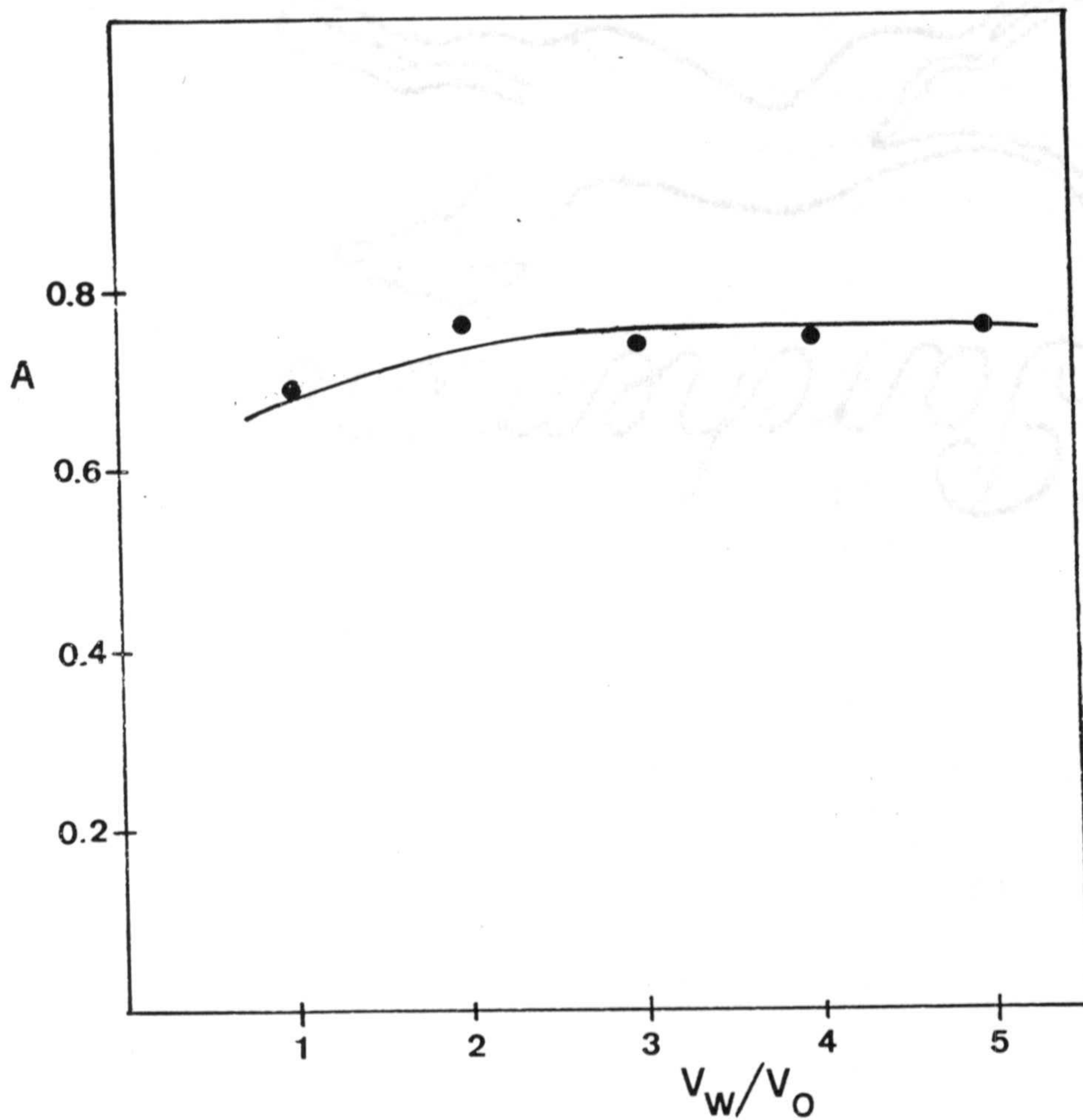


Figura 7.19.- Sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno.-  
Influencia de la relación de fases  $V_w/V_o$ .

### 7.2.9.- Estabilidad de los extractos.

De las experiencias realizadas hasta ahora, parec  que los extractos son estables y no sufren cambio de color apreciable. Para establecer este parámetro de una forma cuantitativa se procedió a la extracción, con 5 ml de disolución bencénica de Adogén 464  $1,0 \cdot 10^{-3} M$ , de 25 ml de disolución acuosa que era  $2,35 \cdot 10^{-5} M$  en V(V) y  $8,0 \cdot 10^{-5} M$  en 5BrSHA. Se trabajó por tanto con una razón de fases  $V_w/V_o=5$ , como ha sido determinado anteriormente.

Se midió la absorbancia del extracto obtenido a diferentes tiempos reflejándose los resultados en la Tabla 7-6, que nos indican que el complejo formado es estable, al menos, durante seis horas, aunque hay una ligera tendencia al aumento de absorbancia.

TABLA 7-6.

Estabilidad del sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno.-  
[V(V)] =  $2,35 \cdot 10^{-5} M$ ; [5BrSHA] =  $8,0 \cdot 10^{-5} M$ ; [NaCl] = 0,1 M; [Adogén 464] =  $1,0 \cdot 10^{-3} M$ ; pH = 3,9;  $\lambda = 620 \text{ nm}$ .

Tiempo (min)	A
0	0,759
10	0,762
15	0,762
45	0,764
80	0,781
95	0,781
120	0,781
360	0,782



### 7.3.- DISTRIBUCION DEL COMPLEJO V(V)-5BrSHA ENTRE AGUA Y DISOLUCION BENCENICA DE ADOGEN 464: SU VARIACION CON EL pH.

10 ml de disoluciones acuosas que eran todas ellas  $6,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  en V(V),  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  en 5BrSHA y 0,1 M en NaCl pero cuyo pH era diferente, habiendo sido ajustado éste con HCl, se extrajeron con 10 ml de Adogén 464  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  en benceno.

Después de realizada la extracción, se determinaron las concentraciones de V(V) en la fase acuosa por aplicación del método propuesto en el Capítulo VIII (apartado 8.2) a una alícuota de 5 ml de disolución acuosa empleando la razón de fases  $V_w/V_o = 1$ .

Con los resultados obtenidos y los valores correspondientes deducidos para el coeficiente de reparto a cada pH se ha construido la Tabla A-7-11. La figura 7.25 muestra la variación del porcentaje de extracción en función del pH y la figura 7.26 los valores del coeficiente de reparto a cada pH.

De los resultados obtenidos para el coeficiente de distribución, sacamos la conclusión de que se pierde un protón, ya que la pendiente de la recta vale 1. En ese caso estamos ante el complejo formado de estequiometría 1:1.

Respecto al complejo azul de estequiometría 2:1, nos resulta difícil obtener una pendiente igual a 2 en el coeficiente de distribución pues seguramente nos estamos moviendo en una zona fuera del intervalo de razones molares  $[R]/[V(V)] = 2-5$  y como consecuencia de ello volvemos al complejo violeta (para razones molares mas altas).

La dificultad de no salirnos del intervalo de razones molares dado, es que tendríamos que añadir en la

segunda extracción, diferente concentración de reactivo a cada pH según la cantidad extraída y nunca podríamos estar seguros de que nos encontramos en dicha zona.

Es por ello que no vamos a insistir mas en el tema pues hay datos suficientes que avalan la estequiometría propuesta.

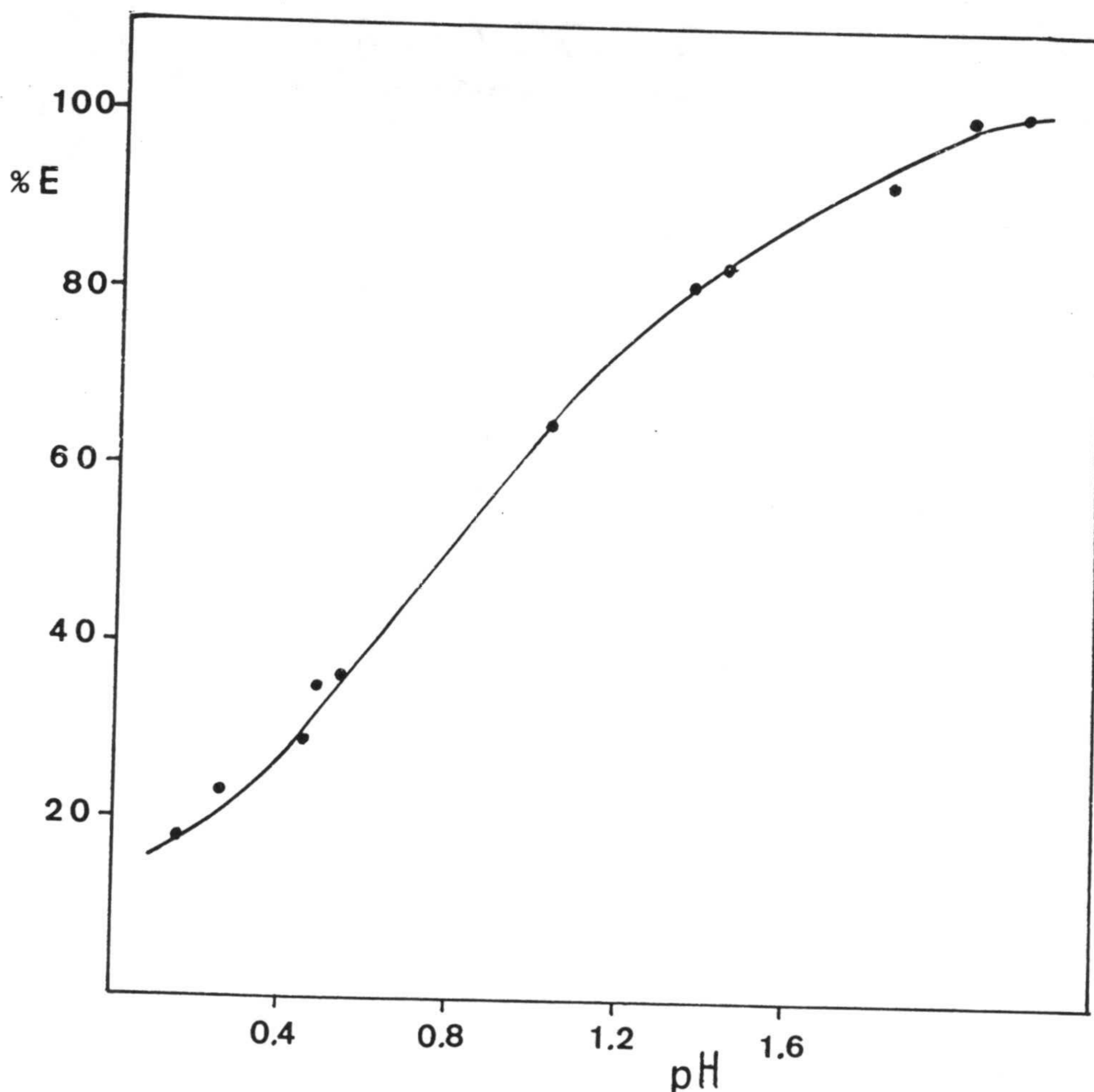


Figura 7.25.- Variación del porcentaje de extracción del complejo V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno con el pH.  $[V(V)] = 6,4 \cdot 10^{-5} M$ ;  $[5BrSHA] = 1,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $[Adogén\ 464] = 1,0 \cdot 10^{-4} M$ ;  $\lambda = 620\ nm$ ; (Tabla A-7-11).



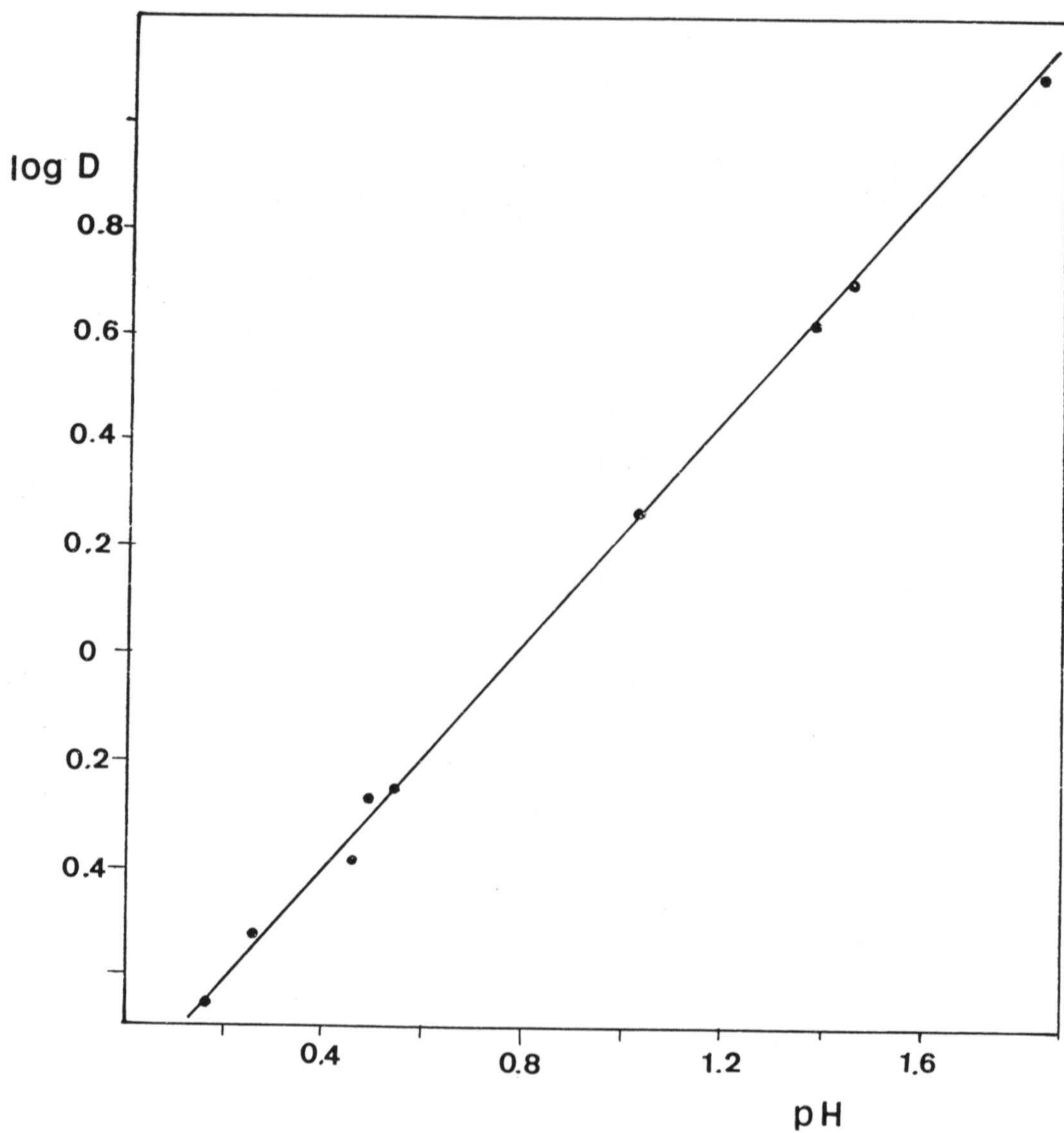


Figura 7.26.- Variación del coeficiente de distribución del complejo V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno con el pH. (Tabla A-7-11).

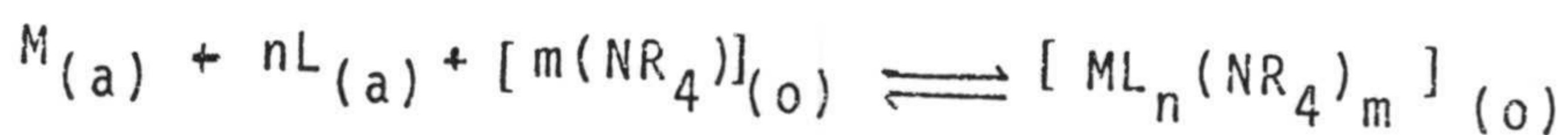
#### 7.4.- ESTUDIO DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL SISTEMA.

##### 7.4.1.- Estequiometría del complejo V(V)-5BrSHA en disolución bencénica de Adogén.

La estequiometría del complejo V(V)-5BrSHA en disolución bencénica de Adogén 464 ha sido establecida mediante la aplicación de los métodos espectrofotométricos de Job (163) y de Yoe-Jones (164) a los extractos orgánicos, operando sobre disoluciones que eran 0,1 M en NaCl, tamponadas a pH = 3,9 y preparadas en cada caso según las especificaciones del método en cuestión.

##### Método de Job o de las variaciones continuas.

Supongamos que el complejo en estudio  $ML_n(NR_4)_m$  se forma a través de la ecuación:



(M = catión; L = ácido hidroxámico;  $NR_4$  = catión de la sal de amonio cuaternario).

Si se mantiene una concentración de  $(NR_4)_o$  suficientemente elevada, la posición del equilibrio va a ser independiente de la concentración de esta especie, y la constante del proceso global de complejación-extracción se podrá escribir:

$$K = \frac{[ML_n(NR_4)_m]_{(o)}}{[M]_{(a)} [L]_{(a)}^n} \quad (1)$$

Operando en estas condiciones, preparamos disoluciones de los constituyentes M y L de igual concentración molar, c.



A partir de estas disoluciones equimoleculares preparamos a continuación una serie de mezclas por adición de  $x$  litros de L, a  $1-x$  litros de la solución de M, siendo  $x < 1$  y suponiendo que no hay variación del volumen en la mezcla. Se tendrá:

$$C_M = C_L = c = \text{cte} \quad (2)$$

siendo  $C_M$  y  $C_L$  las concentraciones iniciales analíticas de M y L.

Una vez alcanzado el equilibrio en cada una de estas mezclas, se tendrá:

$$[M] = c(1-x) - [ML_n(NR_4)_m] \quad (3)$$

$$[L] = cx - n [ML_n(NR_4)_m] \quad (4)$$

$$[ML_n(NR_4)_m] = K [M] [L]^n \quad (5)$$

Evidentemente, la concentración de complejo  $[ML_n(NR_4)_m]$  depende de la magnitud de  $x$ , pues las disoluciones de M y L son de la misma molaridad. Por consiguiente  $[ML_n(NR_4)_m]$  será máxima o mínima cuando

$$\frac{d [ML_n(NR_4)_m]}{dx} = 0$$

Sustituyendo en (5) los valores dados en (3) y (4), se tendrá:

$$[ML_n(NR_4)_m] = k [c(1-x) - [ML_n(NR_4)_m]] [cx - n [ML_n(NR_4)_m]]^n$$

derivando ambos miembros respecto a  $x$ :

$$\frac{d [ML_n(NR_4)_m]}{dx} = K \left\{ \left( -c - \frac{d [ML_n(NR_4)_m]}{dx} \right) (cx - n [ML_n(NR_4)_m])^n + \right.$$

$$\left. + n(cx - n [ML_n(NR_4)_m])^{n-1} \left( c - n \frac{d [ML_n(NR_4)_m]}{dx} \right) (c(1-x) - [ML_n(NR_4)_m]) \right\}$$

Teniendo en cuenta la condición de máximo ( o mínimo) ya mencionada, se tiene:

$$0 = -c(cx - n [ML_n(NR_4)_m])^n + cn(cx - n [ML_n(NR_4)_m])^{n-1} c(1-x) - [ML_n(NR_4)_m]$$

Dividiendo miembro a miembro por  $(cx - n [ML_n(NR_4)_m])^{n-1}$  y ordenando términos resulta:

$$(cx - n [ML_n(NR_4)_m]) = n(c(1-x) - [ML_n(NR_4)_m]),$$

de donde

$$cx = nc(1-x) \quad y \quad n = x/1-x \quad (6)$$

En la práctica, este valor de  $x$  se puede determinar por medida de cualquier propiedad física del complejo en estudio con tal que cumpla la condición de aditividad (174).

Por consiguiente, si determinamos el valor de  $x$  para el cual  $[ML_n(NR_4)_m]$  es máxima, conoceremos el valor de "n" y, por tanto, la estequiometría.

Si son  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ , y  $\epsilon_3$  las absortividades molares en la fase orgánica, a una determinada longitud de onda de  $M$ ,  $L$  y  $ML_n(NR_n)_m$  respectivamente, la absorbancia medida,  $A$ , en la



fase orgánica será:

$$a = b(\epsilon_1 [M] + \epsilon_2 [L] + \epsilon_3 [ML_n(NR_4)_m]),$$

mientras que el valor de la absorbancia si al mezclar M y L no hubiera reacción alguna sería:

$$A' = b(\epsilon_1 C(1-x) + \epsilon_2 Cx)$$

Llamemos Y a la diferencia A-A'. Derivando Y con respecto a X:

$$\frac{dY}{dx} = b \frac{\epsilon_1 d[M]}{dx} + \frac{\epsilon_2 d[L]}{dx} + \frac{\epsilon_3 d[ML_n(NR_4)_m]}{dx} + \epsilon_1 C - \epsilon_2 C \quad (7)$$

Por otra parte, a partir de (2) y (3) se deduce:

$$\frac{d[M]}{dx} = -c - \frac{d[ML_n(NR_4)_m]}{dx}$$

$$\frac{d[L]}{dx} = c - n \frac{d[ML_n(NR_4)_m]}{dx}$$

valores que llevados a (7) dan

$$\frac{dY}{dx} = b \frac{d[ML_n(NR_4)_m]}{dx} (\epsilon_3 - \epsilon_1 - n\epsilon_2)$$

La condición de máximo ( $d[ML_n(NR_4)_m] / dx = 0$ ) exige  $dY/dx = 0$ , y por tanto, Y será máximo cuando  $d^2Y/dx^2 < 0$ , es decir  $d^2Y/dx^2 = b d^2[ML_n(NR_4)_m] / dx^2 (\epsilon_3 - \epsilon_1 - n\epsilon_2) < 0$  lo que implica  $\epsilon_3 > \epsilon_1 + n\epsilon_2$ .

Si el reactivo, L, es incoloro (o si se opera a una longitud de onda adecuada para que su absorbancia sea despreciable), la condición de máximo será:

$$\epsilon_3 > \epsilon_1$$

y la de mínimo

$$\epsilon_3 < \epsilon_1$$

La estequiometría del complejo puede establecerse representando gráficamente los valores de Y en función de los de X. El valor de X para el que la función Y alcanza el máximo (o mínimo) permite obtener n a través de la expresión (4).

Operando con soluciones de 5BrSHA y V(V) de igual concentración ( $1,5 \cdot 10^{-4} M$ ) se preparan disoluciones que para un volumen final de fase acuosa de 25 ml, mantienen constante la suma  $[5BrSHA] + [V(V)] = 6,0 \cdot 10^{-5} M$ , son 0,1 M en NaCl y han sido llevados al pH de trabajo por adición del volumen adecuado de disolución reguladora. Se extraen con 5 ml de disolución bencénica de Adogén 464  $1,0 \cdot 10^{-2} M$  y las absorbancias se miden frente a un blanco de disolución bencénica de Adogén 464 de igual concentración.

En la tabla A-7-6 se recogen los resultados y en la fig. 7.20 se representa gráficamente la absorbancia frente la razón molar 5BrSHA : V(V) .



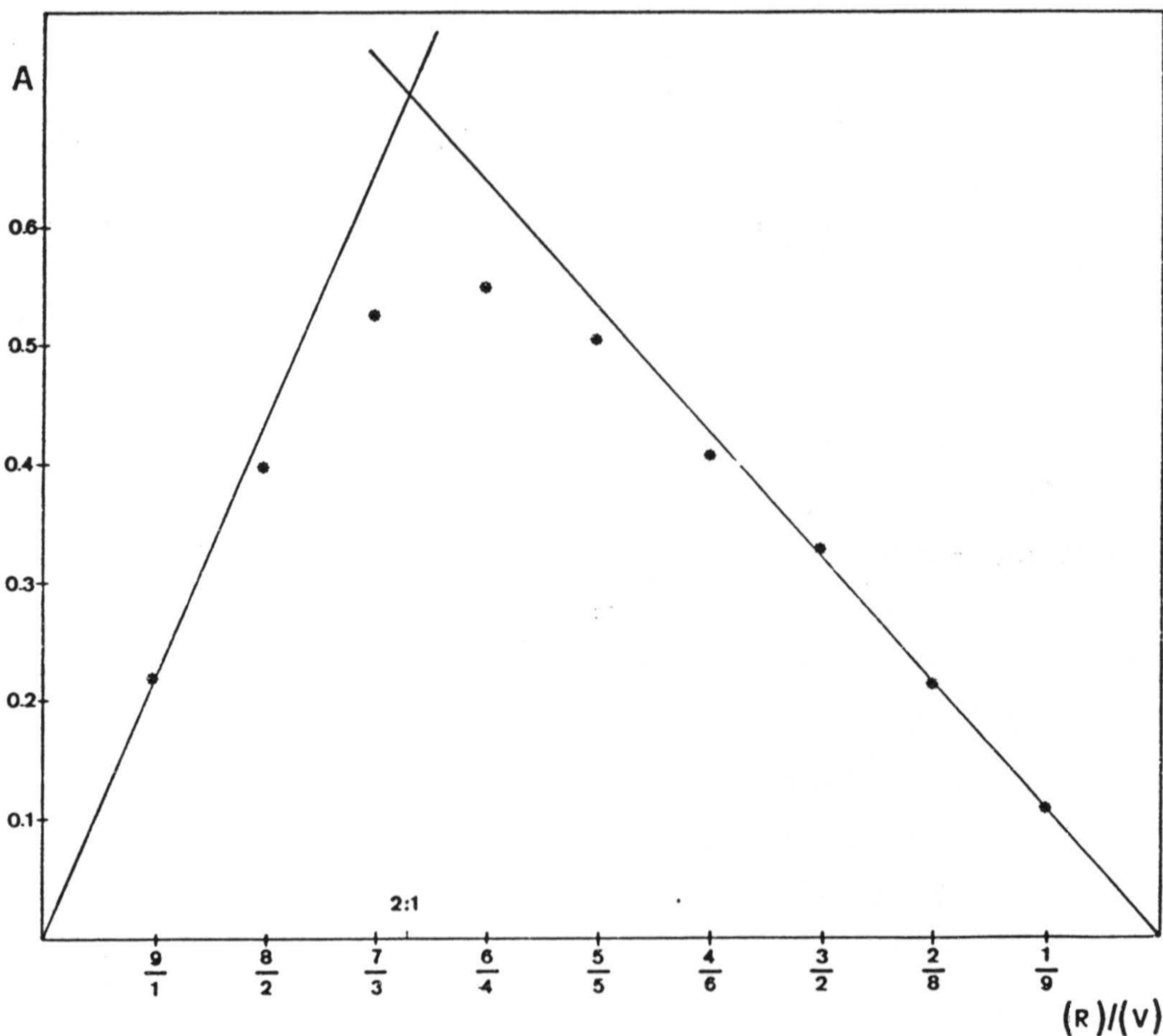
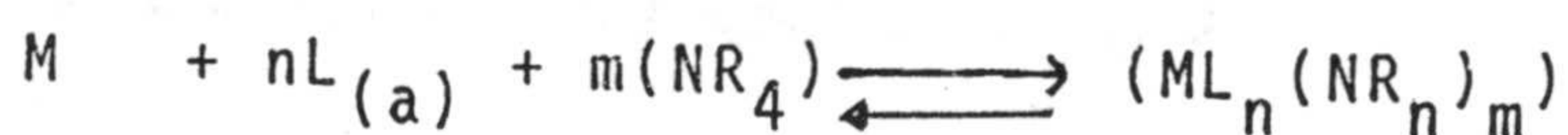


Figura 7.20.- Estequiometría del complejo V(V)-5BrSHA en Adogén 464-benceno. Método de Job.  $[5\text{BrSHA}] + [\text{V(V)}] = 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 3,9$ ;  $\lambda = 620 \text{ nm}$ .

## Método de Yoe-Jones

Consideremos la reacción



en la que el complejo  $ML_n(NR_4)_m$  es coloreado y M, L y  $NR_4$  incoloras (o que al menos no absorben apreciablemente a la longitud de onda de absorción del complejo). Trabajando con una concentración de resina en fase orgánica  $[(NR_4)_o]$  suficientemente elevada y en exceso, la posición del equilibrio sería independiente de  $[(NR_4)_o]$ .

Yoe y Jones (164) y Yoe y Harvey (165) demostraron que, si el complejo no está muy poco disociado, la representación gráfica de la absorbancia (en nuestro caso de la fase orgánica) frente a la relación molar L/M en series de disoluciones en las que  $[M]$  permanece constante y  $[L]$  varía, da lugar a una línea recta desde el origen de coordenadas hasta el punto que corresponde a la relación molar del complejo formado, a partir del cual cambia de pendiente y alcanza una absorbancia constante para la razón molar L/M del complejo. Alternativamente, si se mantiene  $[L]$  constante y se varía  $[M]$ , el punto de cambio de pendiente indica la relación M/L.

Si el complejo está disociado de forma apreciable, no aparece en la gráfica una discontinuidad aguda, sino una considerable curvatura en las proximidades de la relación molar que corresponde a la composición del complejo y una aproximación asintótica a una absorbancia constante a relaciones molares altas. En este caso, la extrapolación de los tramos iniciales y finales de la curva al punto de intersección pueden definir la relación de composiciones en la reacción.



Se prepararon una serie de disoluciones en las que se mantuvo constante la concentración de V(V) ( $2,4 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ) y se fue variando la de 5BrSHA desde  $4 \cdot 10^{-6} \text{M}$  hasta  $1,1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ , en un volumen final de fase acuosa de 25 ml, a pH = 3,9 obtenido por adición de 14 ml de disolución reguladora y con una concentración de NaCl 0,1 M. Se extrajeron con 5 ml de disolución bencénica de Adogén 464  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$ .

Los valores de absorbancia leídos a 620 nm se reúnen en la tabla A-7-7 y se representan en la figura 7.21.

Se realizó una segunda experiencia manteniendo constante la concentración de 5BrSHA y variando la de V(V). Se operó análogamente a la experiencia anterior, pero usando una razón de fases  $V_w/V_o = 2$ . Los datos obtenidos, así como las concentraciones de reactivo y catión utilizados se encuentran reunidos en la tabla A-7-8 y representados en la figura 7-22.

La aplicación de los métodos espectrofotométricos de Job y Yoe-Jones a la determinación de la estequiometría del complejo en estudio permite afirmar que el 5BrSHA y el V(V) reaccionan, en las condiciones experimentales de trabajo en la relación 1:2 (V(V):5BrSHA). El método de Yoe-Jones revela, además, la formación de otro complejo de estequiometría 1:1.

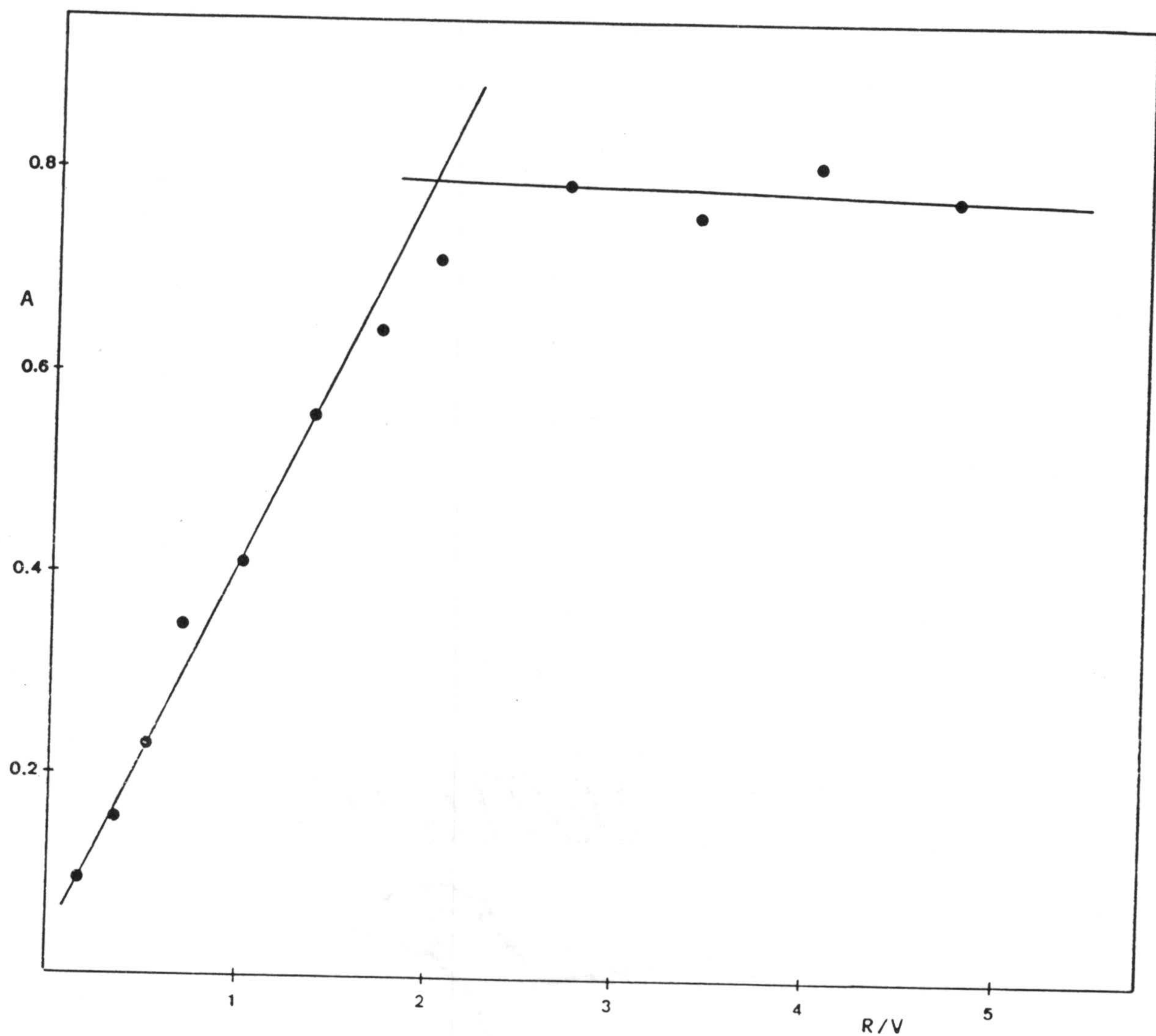


Figura 7.21.- Estequiometría del complejo V(V)-5BrSHA en Adogén 464- benceno.- Método de Yoe-Jones.  
 $[V(V)] = 2,4 \cdot 10^{-4} M$ ;  $V_w/V_o = 5$ ; pH=3,9;  $\lambda = 620$  nm.

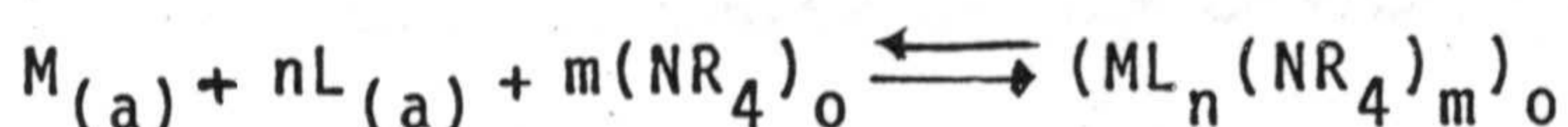


#### 7.4.2 Estequiometría de la asociación iónica V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno.

La estequiometría de la asociación iónica ha sido determinada mediante la aplicación de los métodos espectrofotométricos de Yoe-Jones (164) y Asmus (151).

##### Método de Yoe-Jones.

Consideremos la reacción:



en la que el complejo es coloreado y M, L y R incoloros.

La representación gráfica de la absorbancia de la fase orgánica frente a la razón molar  $NR_4/M$ , en series de disoluciones en las que M permanece constante, L se mantiene igualmente constante y en exceso con respecto a la estequiometría del complejo  $ML_n$  y se varía R, da lugar a una línea recta desde el origen de coordenadas hasta el punto que corresponde a la relación molar  $NR_4/M$  del complejo, a partir del cual cambia de pendiente y alcanza una absorbancia constante.

##### Método operatorio.

Para un volumen final de fase acuosa de 10 ml, se mantienen constantes las concentraciones de 5BrSHA ( $2,0 \cdot 10^{-4} M$ ), de V(V) ( $4,9 \cdot 10^{-5} M$ ) de NaCl (0,1 M) y de tampón a pH = 3,9, y se varía la concentración de disolución bencénica de Adogén 464, cuyo volumen es también 10 ml. Se trabaja pues con una razón de fases  $V_w/V_o = 1$ .

Después de agitar ambas fases durante 5 minutos (posición 2 del agitador automático), separar y filtrar, los

extractos obtenidos presentan los valores de absorbancia que se reúnen en la tabla A-7-9.

Por otro lado, la representación de dicha absorbancia frente a la razón molar  $[Adogén\ 464] / [V(V)]$  se encuentra en la figura 7.23, en donde podemos comprobar que las rectas se cortan para un valor  $Adogén\ 464 / V(V) = 1$ , o sea que la estequiometría complejo:resina es la 1:1.

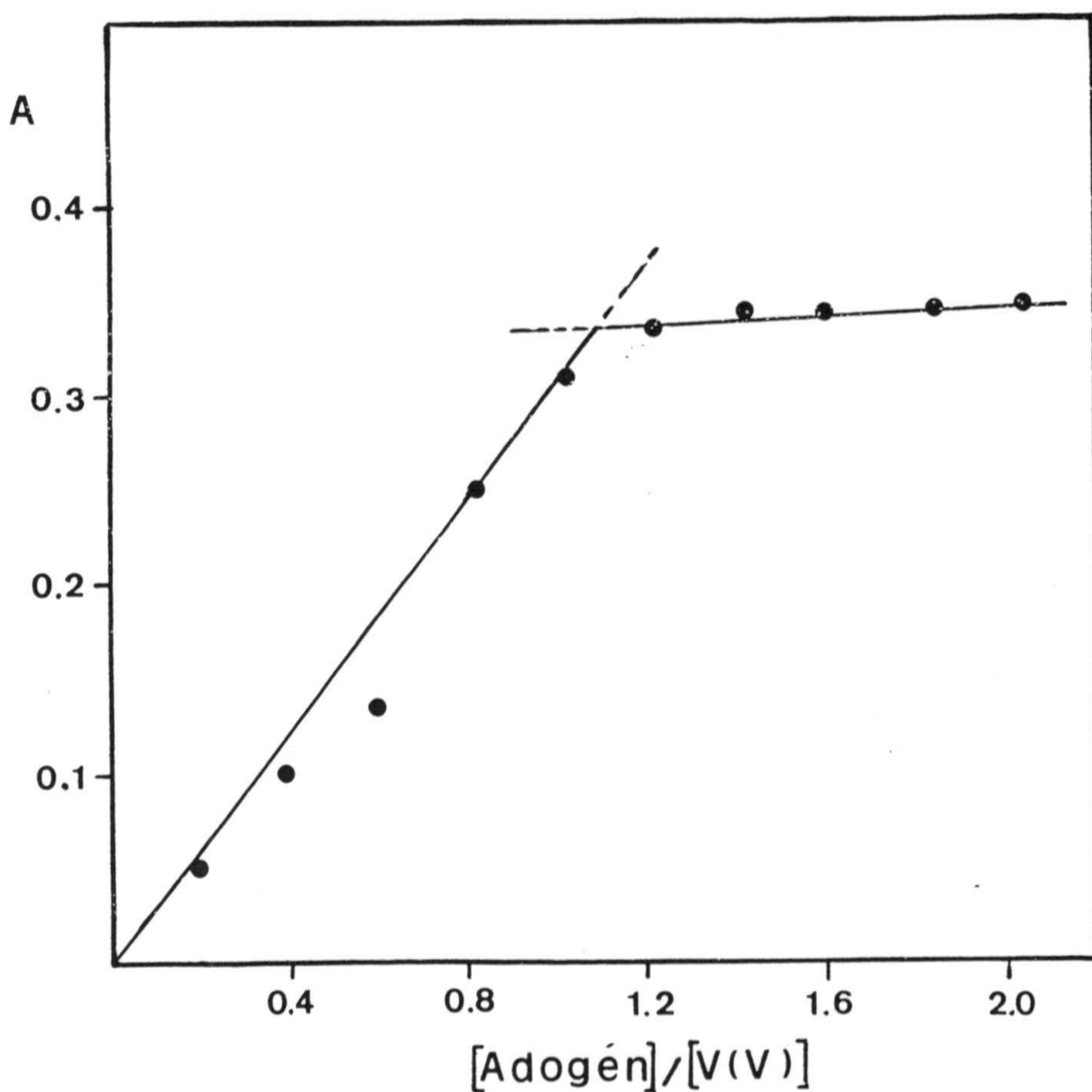


Figura 7.23.- Estequiometría de la asociación iónica  $V(V)$ -5BrSHA-Adogén 464 en benceno.- Método de Yoe-Jones.  $[V(V)] = 4,9 \cdot 10^{-5} M$ ,  $[5BrSHA] = 2,0 \cdot 10^{-4} M$ ;  $[NaCl] = 0,1 M$ ;  $V_w/V_o = 1$ ;  $pH = 3,9$ ;  $\lambda = 620\text{ nm}$ .



### Método de Asmus.

El fundamento teórico de este método se expuso en el Capítulo V de esta Memoria.

Operando en las mismas condiciones que las indicadas en el método anterior obtenemos los resultados que se reúnen en la tabla A-7-10.

En la figura 7.24 hemos representado  $1/V^n$  frente a  $1/A$  para diferentes valores de  $n$ , siendo  $V$  el volumen de disolución bencénica de Adogén 464 que se añade en cada punto de la experiencia y que, por supuesto, no permanece constante.

Da la observación de dicha figura podemos ver que se obtiene una recta para un valor de  $n$  igual a 1.

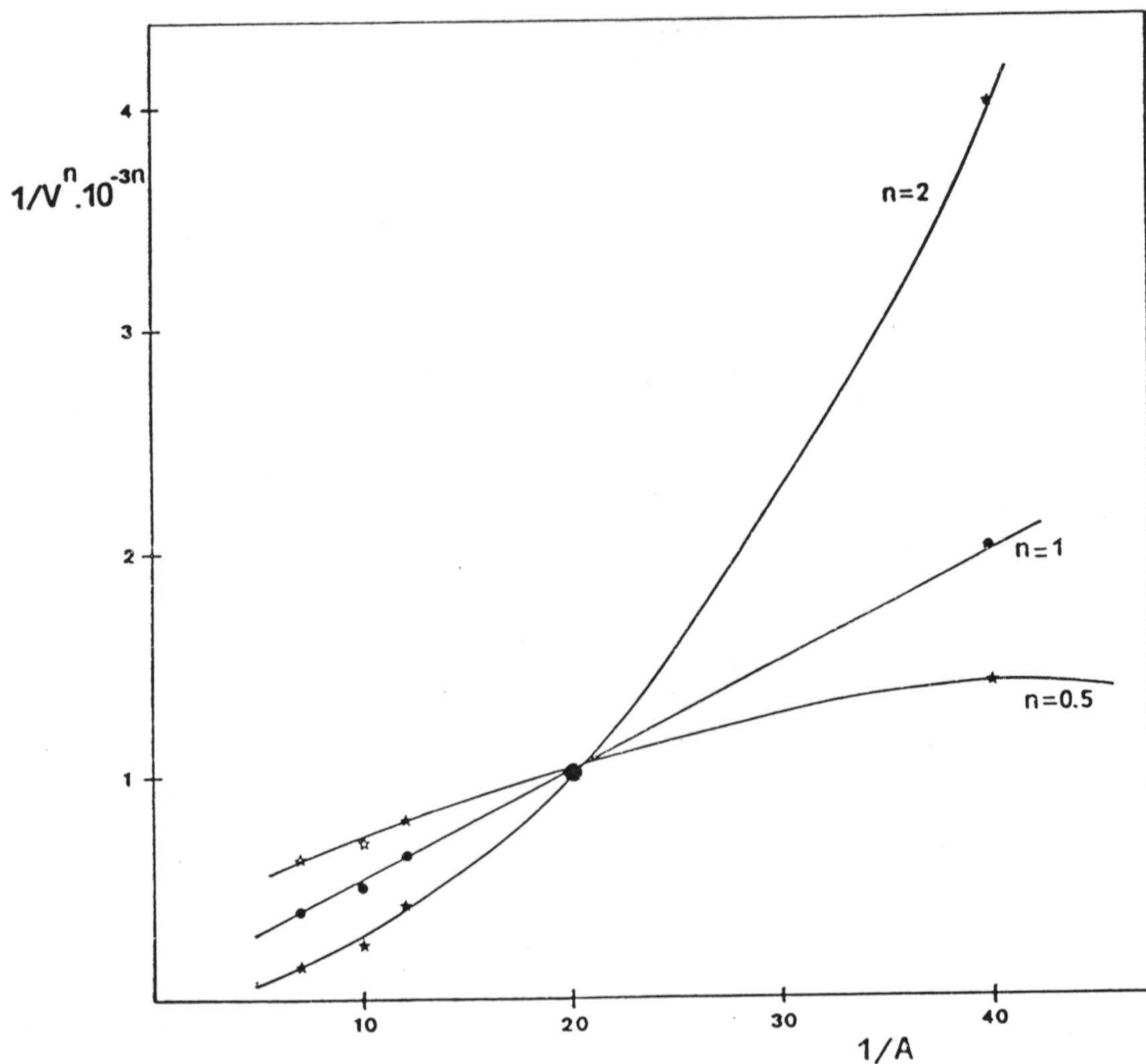
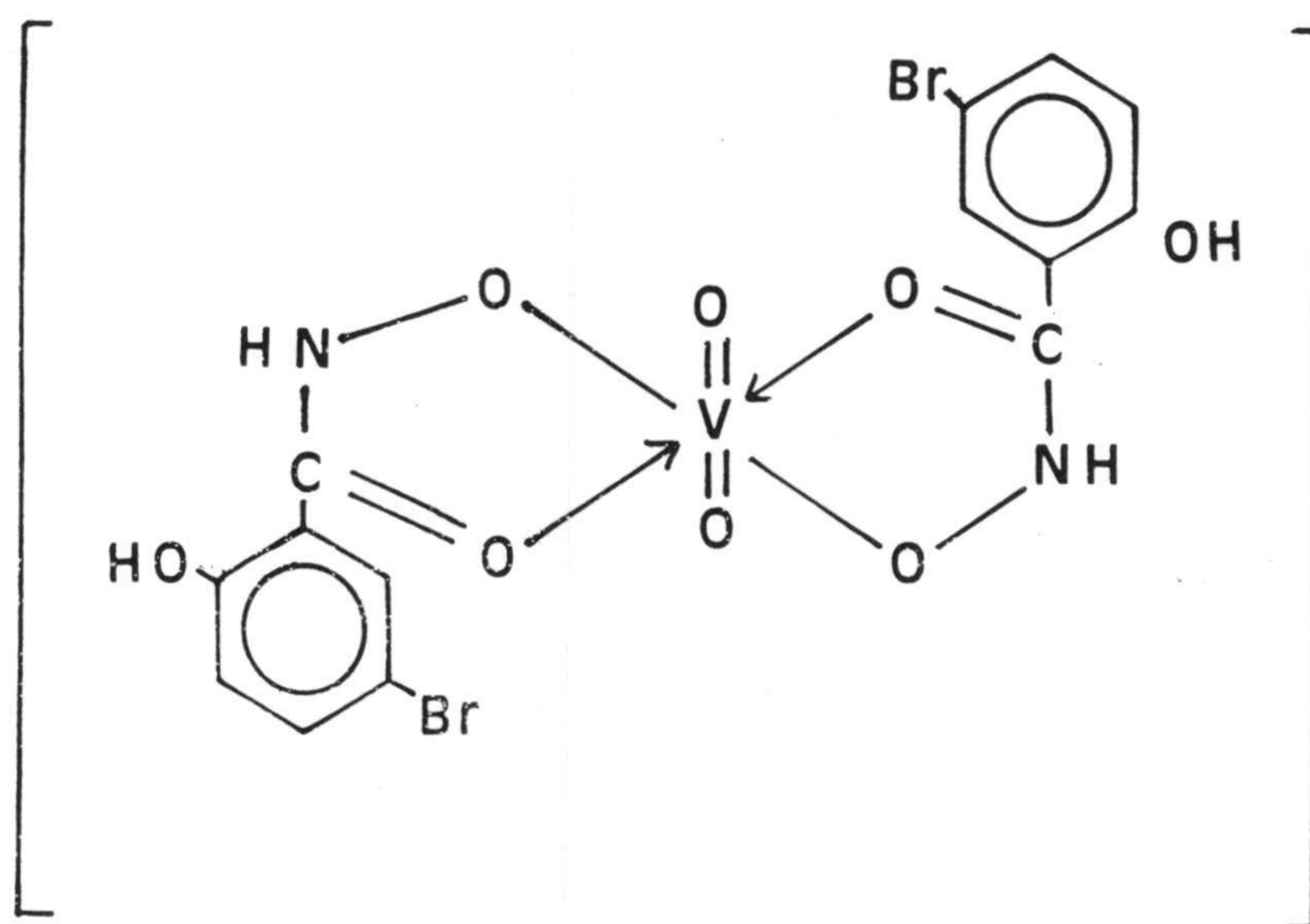


Figura 7.24.- Estequiometría de la asociación iónica V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno. Método de Asmus.  $[V(V)] = 4,9 \cdot 10^{-5} M$ ;  $[5BrSHA] = 2,0 \cdot 10^{-4} M$ ;  $[NaCl] = 0,1 M$ ;  $V_w/V_o = 1$ ;  $pH = 3,9$ ;  $\lambda = 620 \text{ nm}$ .



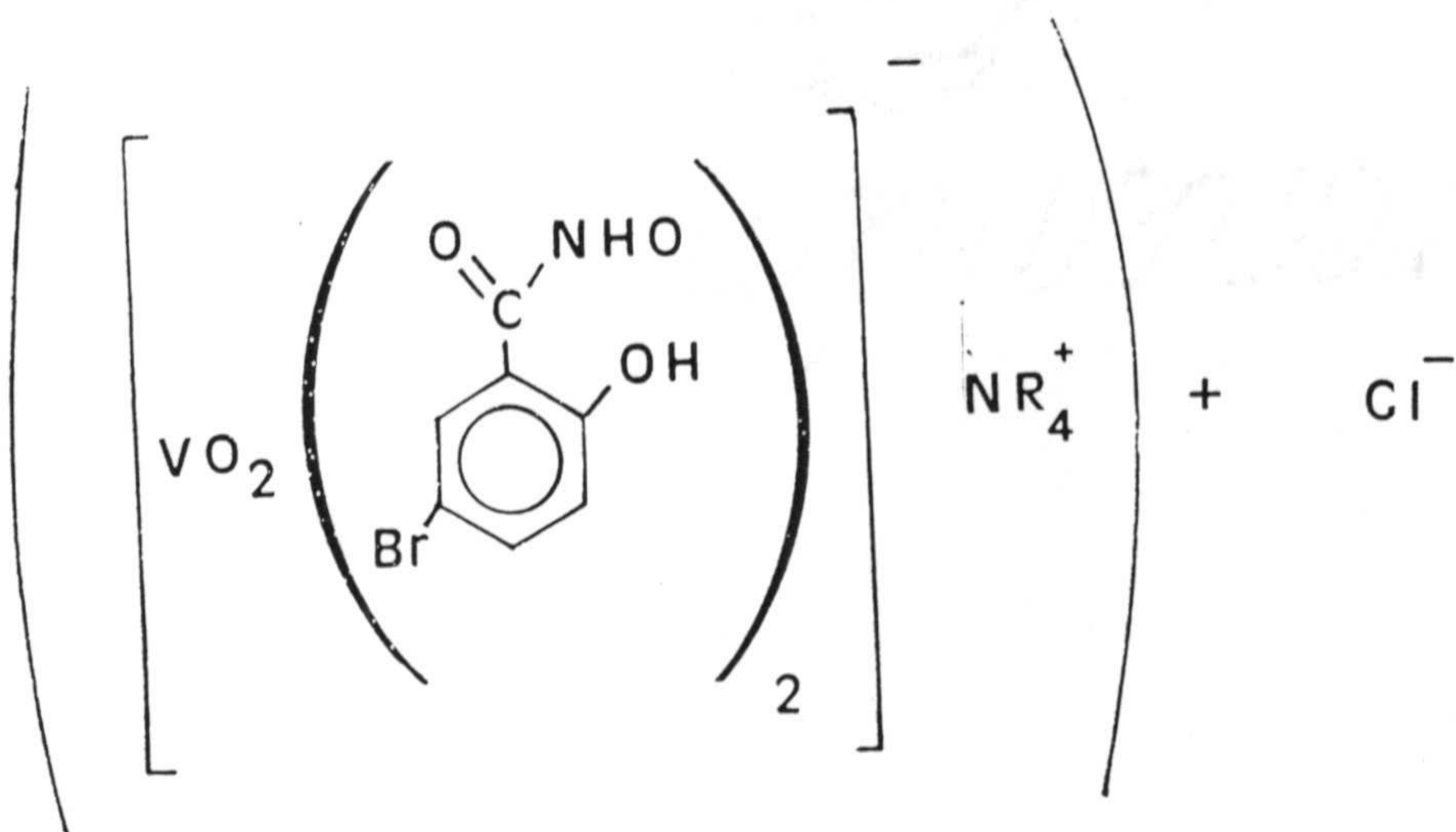
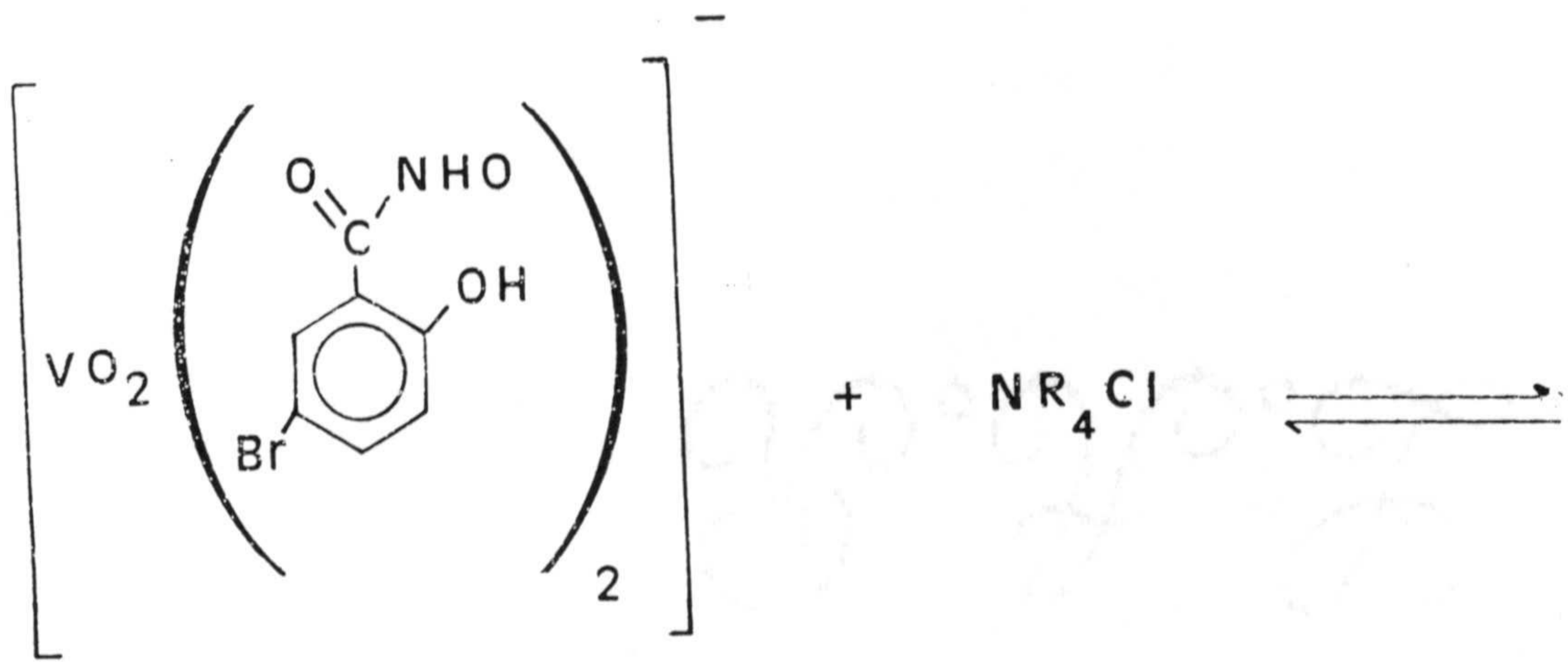
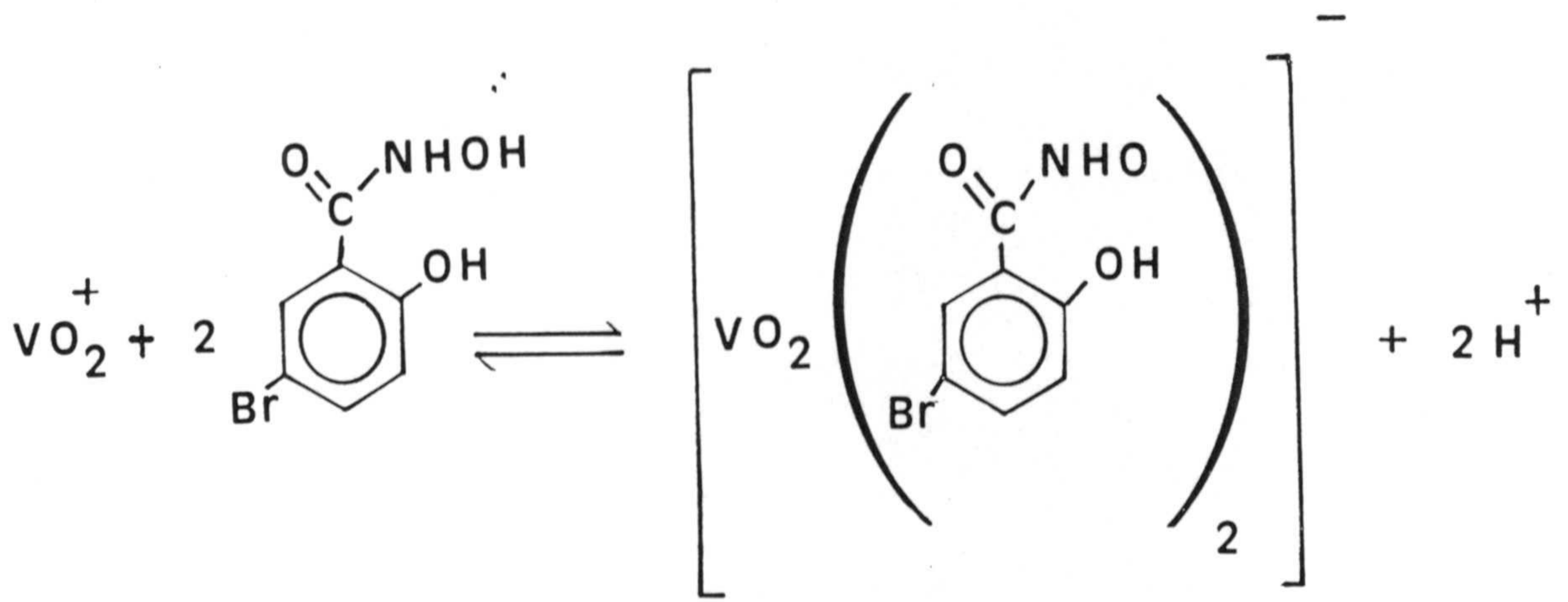
Los métodos espectrofotométricos de Yoe-Jones y de Asmus que hemos aplicado a la determinación de la estequiometría de la asociación iónica V(V)-5BrSHA : Adogén 464 nos indican que ésta es la 1:2:1 (V(V):5BrSHA:Adogén 464). Ello implica que el complejo es monovalente negativo.

De acuerdo con todo lo que antecede, la estructura del complejo que se extrae podría ser la siguiente:



lo cual está de acuerdo con la estructura propuesta por otros autores para los complejos formados entre el V(V) y diversos ácidos hidroxámicos (108, 115, 116, 120, 122, 125, 126, 127, 158, 159 y 161) donde el 5BrSHA actúa como ligando bidentado, perdiendo en la complejación un protón.

Las reacciones de complejación-extracción correspondientes podrían representarse de la siguiente forma:





CAPITULO VIII

DETERMINACION EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICA DE V(V) CON  
ACIDO 5-BROMOSALICILHIDROXAMICO

## 8.- DETERMINACION EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICA DE V(V) CON ACIDO 5-BROMOSALICILHIDROXAMICO (5BrSHA).

Una vez concluido el estudio extracto-espectrofotométrico del sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno y haber sido optimizadas todas las variables influyentes, se procedió a establecer un nuevo método de determinación de V(V) basado en la reacción de este catión con el 5BrSHA a pH 3,9, extracción con disolución bencénica de Adogén 464 y lectura de la absorbancia de la fase orgánica a  $\lambda = 620$  nm.

A continuación se describen las experiencias llevadas a cabo y se propone el nuevo método extracto-espectrofotométrico.

### 8.1.- CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT BEER

Con objeto de comprobar el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, se operó, en las condiciones establecidas como óptimas, sobre disoluciones cuya concentración de vanadio variaba desde 0,1 a 2,0 ppm.

También se estudió el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer para una razón de fases  $V_w/V_o = 2$  variando la cantidad de vanadio desde 0,3 a 3,6 ppm. En este caso la concentración de 5 Br SHA es  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M.

Ambas experiencias se recogen en las tablas A-8-1 y A-8-2 y se representan en las figs. 8.1 y 8.2 respectivamente. Se observa un buen cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer entre 0,1 y 1,2 ppm de V(V) para una razón de fases  $V_w/V_o = 5$ .



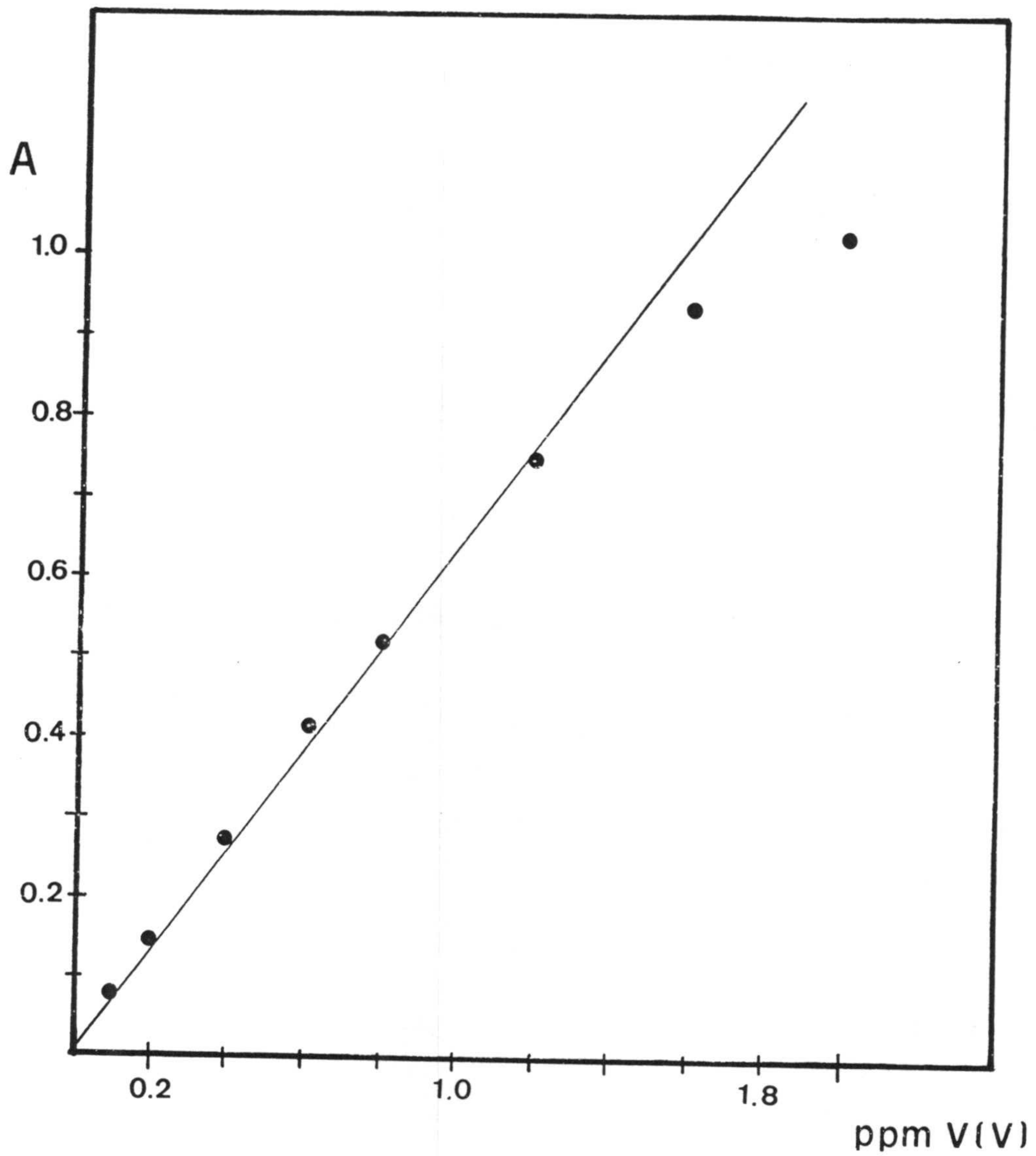


Figura 8.1.- Sistema V(V)-5BrSHA-Agogén 464 en benceno.-  
 Cumplimiento de la ley de Beer.  $[5\text{BrSHA}] = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ;  $V_w/V_0 = 5$ .

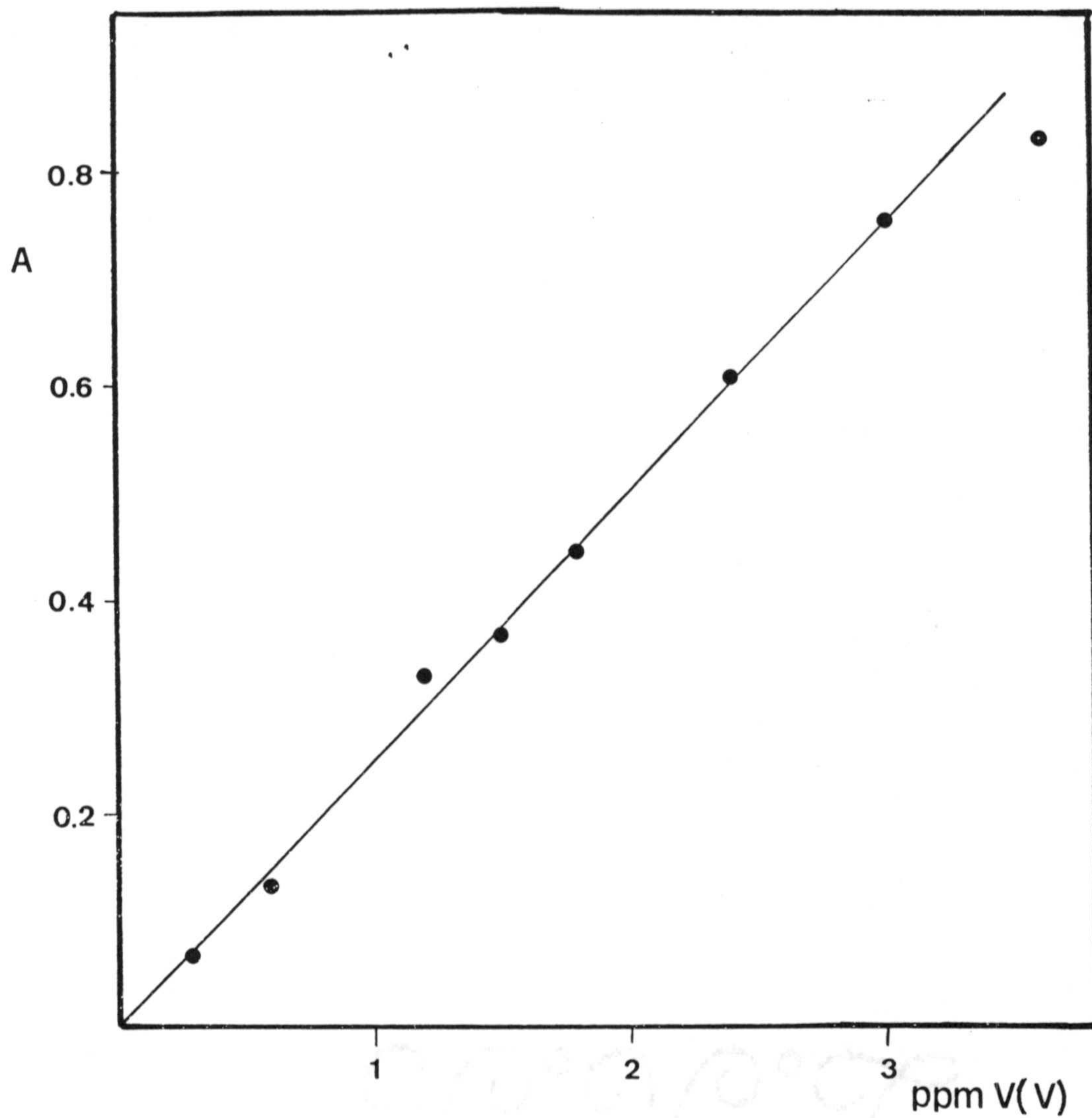


Figura 8.2.- Sistema V(V)-5BrSHA-Agogén 464 en benceno.  
 Cumplimiento de la ley de Beer.  $[5\text{BrSHA}] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ;  $V_w/V_0 = 2$ .



En la figura 8.3 se han registrado los espectros correspondientes a la última experiencia y, como era de esperar, conforme va aumentando la razón molar  $R/V$  fuera del límite 5, los valores de la longitud de onda máxima se van desplazando hacia valores mas pequeños. Así, el primer punto que tiene una razón molar de 25, presenta un espectro en donde el máximo se ha desplazado hasta 587 nm. Para el segundo el desplazamiento es mas pequeño y los restantes se aproximan a 620 nm que es el valor del máximo de absorción para el complejo azul que estamos estudiando.

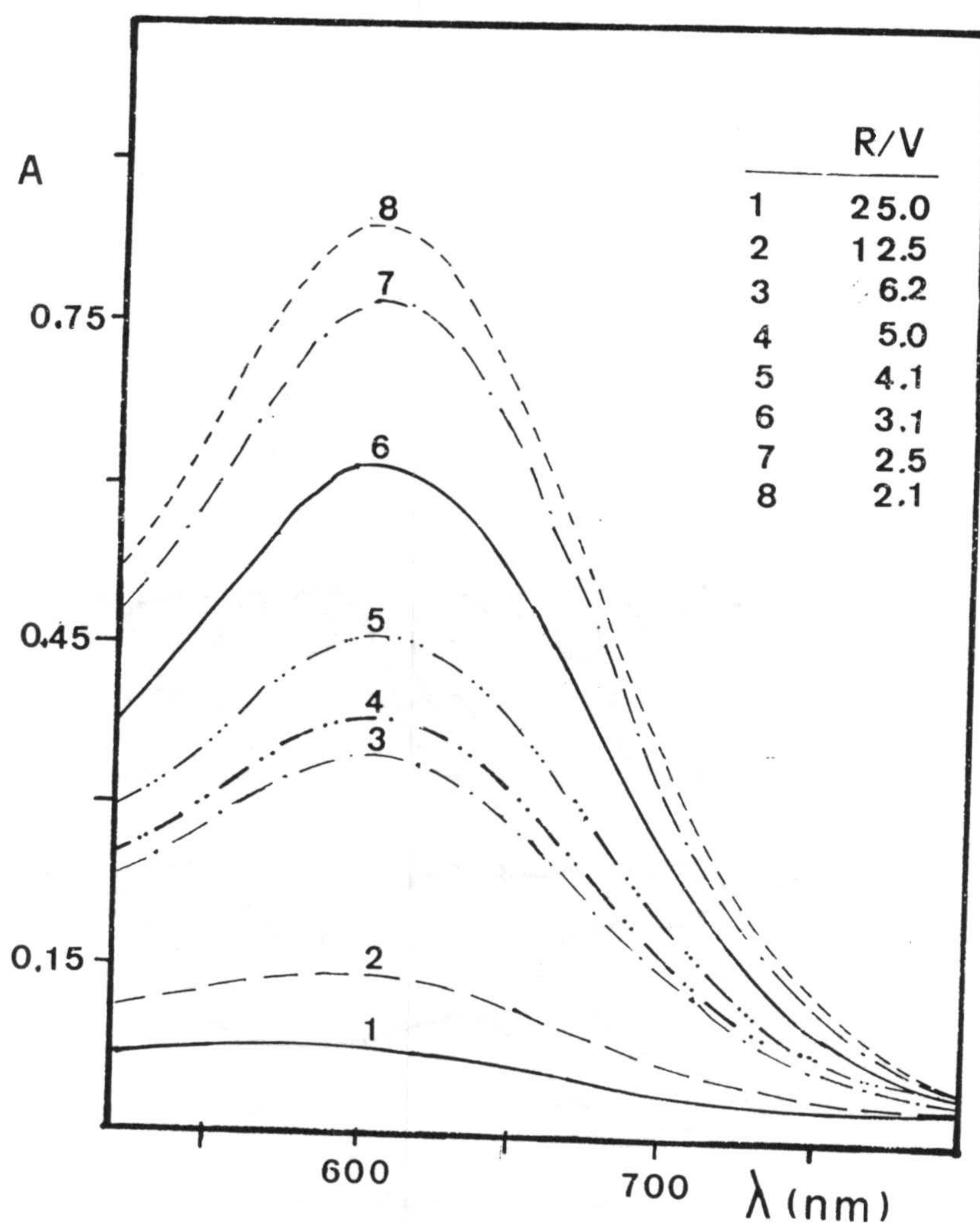


Figura 8.3.- Espectros de absorción del sistema  $V(V)$ -5BrSHA-Adogén 464 en benceno.  $[5BrSHA] = 1,5 \cdot 10^{-4} M$ ;  $V_w/V_0 = 2$ ;  $pH = 3,9$ .

Coefficiente de absorptividad molar aparente.

A partir de los datos correspondientes al cumplimiento de la ley de Lambert-Beer (tablas A-8-1 y A-8-2) y despreciando los dos últimos puntos (razón  $V_w/V_o = 5$ ) y el último punto ( $V_w/V_o = 2$ ) respectivamente, que muestran desviaciones negativas a dicha ley, se obtiene, para la ecuación de la recta ajustada por mínimos cuadrados los parámetros indicados en la tabla 8-1 y la absorptividad molar aparente recogida en la misma tabla.

TABLA 8-1

Parámetros de la recta de la ley de Lambert-Beer ajustada por mínimos cuadrados y absorptividad molar aparente.

	$V_w/V_o = 5$	$W_w / V_o = 2$
Ordenada en el origen	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$-8,3 \cdot 10^{-3}$
Pendiente	0,611	0,256
Coefficiente de correlación:	0,9987 (n=6)	0,9979 (n=7)
Absorptividad molar aparente ( $L \cdot mol^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	31150	13040



Zona de mínimo error espectrofotométrico. Representación de Ringbom

Realizamos la representación gráfica de Ringbom (figs 8.4 y 8.5) a partir de los datos obtenidos en el estudio del cumplimiento de la ley de Lambert-Beer (tablas A-8-3 y A-8-4). Para una razón de fases  $V_w/V_o = 5$  la zona de mínimo error se extiende de 0,4 ppm a 1,3 ppm de  $V(V)$ .

El error relativo calculado según la expresión de Ringbom (166)

$$E_r = \frac{2,303 \log C_2/C_1}{\Delta\%T} \cdot 100$$

es del 2,9%.

La zona de mínimo error cuando se emplea una razón de fases  $V_w/V_o = 2$  es de 0,6 a 2,4 ppm y el error relativo calculado según la expresión de Ringbom es del 2,97%.

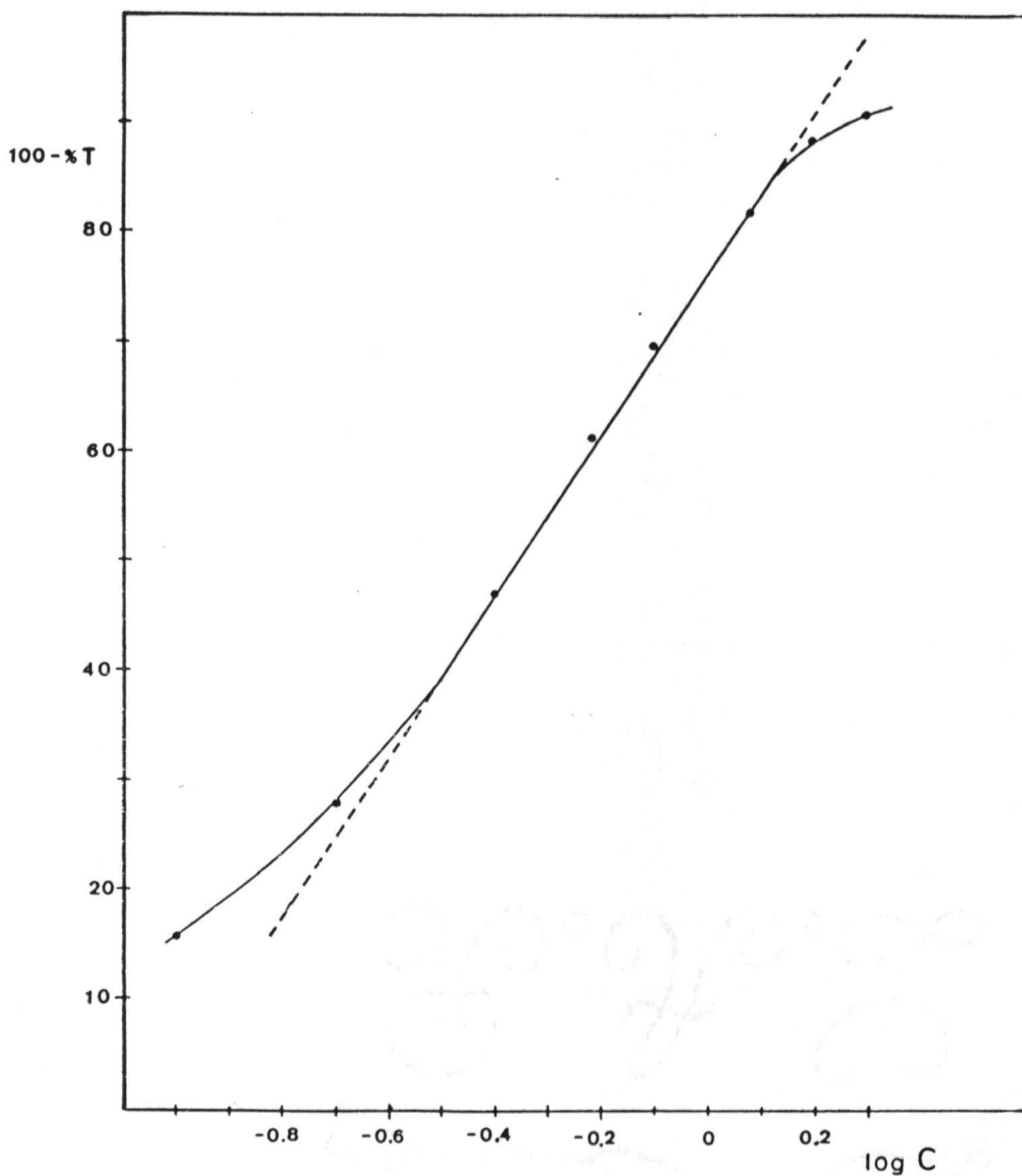


Figura 8.4.- Sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno.  
Representación de Ringbom,  $V_w/V_o = 5$ .



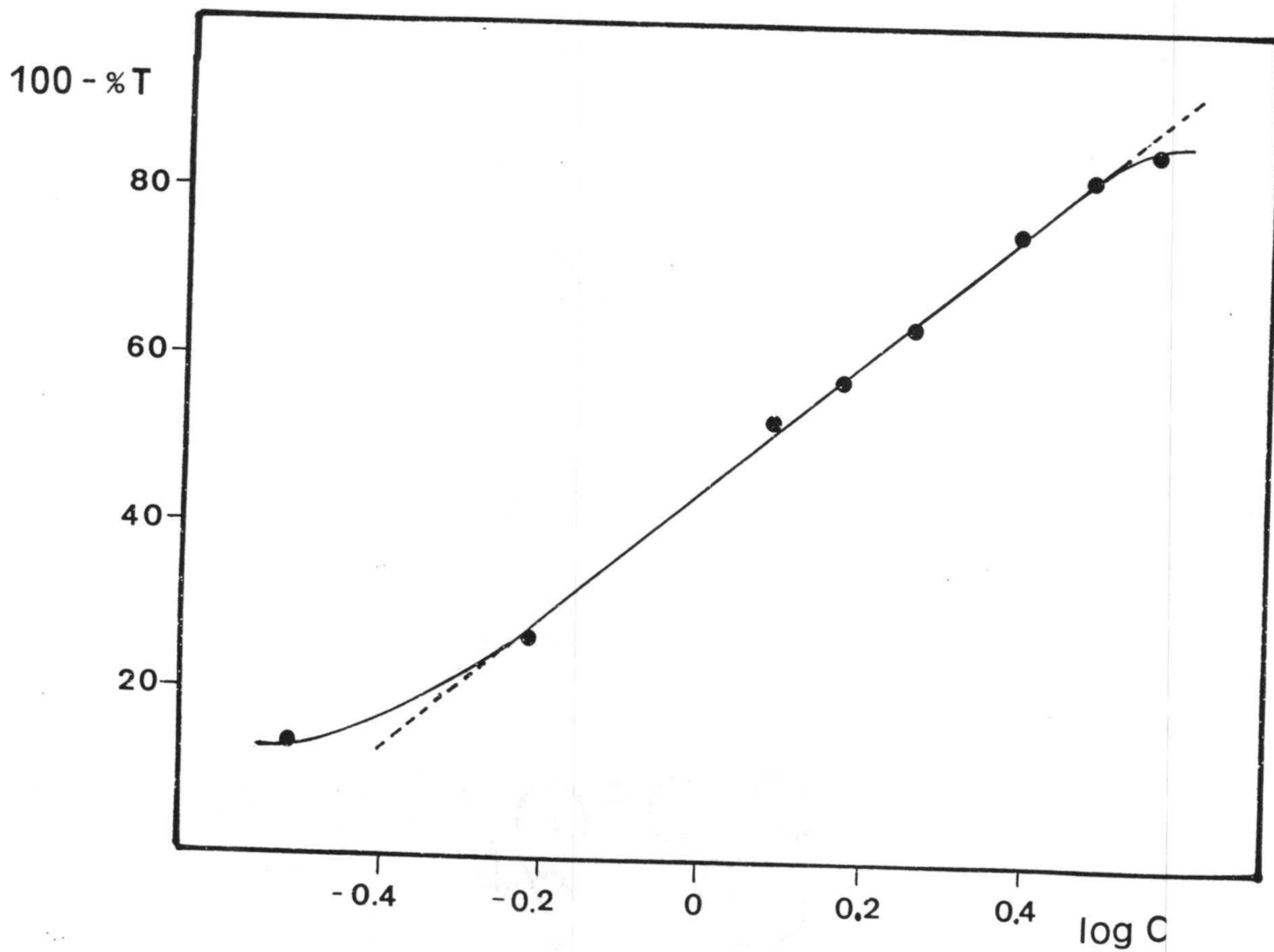


Figura 8.5.- Sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno.  
Representación de Ringbom.  $V_w/V_o = 2$ .

## 8.2.-METODO PROPUESTO

Como resultado del estudio efectuado, proponemos el siguiente método operatorio para la determinación extracto-espectrofotométrica de V(V).

En embudos de decantación de 100 ml, se introducen en el siguiente orden: 2 ml de reactivo  $10^{-3}$  M, el volumen necesario de problema para que el contenido en V(V) esté comprendido entre 0,1 y 1,3 ppm, 14 ml de tampón ácido ftálico / monohidrógeno ftalato 0,1 M, NaCl 0,1 M y agua desionizada hasta completar el volumen final de 25 ml.

La extracción se efectúa con 5 ml de Adogén 464 disuelto en benceno de concentración  $10^{-3}$  M agitando la muestra durante 5 minutos en el agitador automático (posición 2). Se dejan separar las fases, se decanta y centrifuga la fase orgánica, y las medidas espectrofotométricas se realizan a 620 nm frente a un blanco de disolución bencénica de Adogén 464.

La recta patrón se establece con disoluciones de V(V) de concentración conocida y cuyo contenido está comprendido entre 0,1 y 1,3 ppm, tratadas de la misma forma que la muestra problema.

### Reproducibilidad del método

Con el fin de determinar la reproducibilidad del método propuesto se procedió a la extracción de quince disoluciones idénticas conteniendo 1 ppm de V(V) y una concentración de 5BrSHA =  $8 \cdot 10^{-5}$  M, según el procedimiento operatorio descrito.

Los valores de absorbancia obtenidos, así como el



correspondiente contenido en V(V) se muestran en la tabla 8.2, y en la tabla 8.3 figuran los parámetros estadísticos correspondientes.

Se observa que cualquier medida tiene el 95% de probabilidad de encontrarse comprendida en el intervalo  $1,04 \pm 0,04$ . Ningún valor es, pues, rechazable. La media tiene asimismo el 95% de probabilidad de encontrarse comprendida en el intervalo  $1,04 \pm 0,01$ .

TABLA 8-2

Asociación iónica V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno.  
 Reproducibilidad del método. [5-Br SHA] =  $8 \cdot 10^{-5}$  M; [V(V)] = 1,0 ppm; [NaCl] = 0,1M; [Adogén 464] =  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M;  $V_w/V_o = 5$ ;  $\lambda = 620$  nm.

Determinación nº	A	ppm V(V) halladas
1	0,673	1,06
2	0,656	1,03
3	0,666	1,04
4	0,668	1,05
5	0,664	1,04
6	0,680	1,07
7	0,657	1,03
8	0,651	1,02
9	0,664	1,04
10	0,689	1,08
11	0,671	1,05
12	0,656	1,03
13	0,666	1,04
14	0,657	1,03
15	0,656	1,03



TABLA 8.3

Parámetros estadísticos

Valor medio, $\bar{x}$	=1,040
Desviación típica, $\sigma$	=0,0167
Varianza, $\sigma^2$	=2,78.10 <sup>-4</sup>
Desviación media, $\sigma_m$	=4,305.10 <sup>-3</sup>
$t_s$ (0,05)	=2,145
$\bar{x} \pm \sigma t_s$	=1,04 ± 0,04
$\bar{x} \pm \sigma_m t_s$	=1,04 ± 0,01
C.V.	=1,605
Er(%) = $(\sigma_m t_s / \bar{x}) \cdot 100$	=0,88

En la expresión numérica del valor medio se ha seguido el criterio de Lacroix (167), manteniendo un decimal más que en los datos de donde procede.

La tabla de Fischer para  $P = 0,05$  y 14 grados de libertad de un valor de  $t_s = 2,145$ .

### Índice de Sandell:

El índice de Sandell, definido en el capítulo VI, da un valor igual a:

$$S = \frac{\text{Peso atómico}}{\epsilon} = 1,63 \cdot 10^{-3} \mu\text{g/cm}^2$$

$$(\epsilon = 31150 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$$

### Límite de detección

Se preparan ocho muestras idénticas conforme se indicó en el método propuesto pero exentas del catión. Los valores de absorbancia de los extractos así obtenidos se reúnen en la tabla A-8-6.

Estos valores, interpolados en la recta de calibrado, conducen a un valor del límite de detección ( $\bar{x} + 3\sigma$ ) del método igual a:

$$\bar{x} + 3\sigma = 12 \mu\text{g.L}^{-1} \text{ de V(V)}$$



### 8.3. ESTUDIO DE LAS INTERFERENCIAS

Una vez realizadas las experiencias necesarias para establecer el método de determinación extractoespectrofotométrica de V(V) con ácido 5-Br SHA, pasamos a determinar la interferencia que produce la presencia de iones extraños. Para ello, y siguiendo el método propuesto, operamos con disoluciones que contienen 1,0 ppm de V(V) y a las que se le añaden cantidades variables del ión extraño que se quiere ensayar.

Se estableció como límite de tolerancia aquella concentración de ión extraño que originaba un error inferior al 5% en el valor de la absorbancia del extracto de la asociación iónica.

Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla A-8-5. En la tabla 8.4 se resume la tolerancia en la determinación de 1,0 ppm de V(V) ( $E < 5\%$ ).

Cabe destacar la interferencia que producen los iones Mo(VI), Ti(IV), Fe(II), Fe(III), W(VI), Co(II) y Cu(II).

En cambio no interfieren, aún en las concentraciones de 100 ppm los iones  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ac}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , Pb(II), Tl(I), Ni(II), Zn(II), Mg(II),  $\text{Cl}^-$  y Cd(II).

TABLA 8.4

Asociación iónica V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en Benceno.  
Tolerancia de iones extraños en la determinación de 1,0 ppm de V(V).

ión	Tolerancia (ppm)
$\text{NO}_3^-$ , $\text{Ac}^-$ $\text{CO}_3^{=}$ , $\text{SO}_4^{=}$ , $\text{I}^-$ $\text{Br}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Pb(II)}$	> 100
$\text{Tl(I)}$ , $\text{Zn(II)}$ $\text{Ni(II)}$ , $\text{Mg(II)}$	
$\text{Cd(II)}$	80
$\text{Hg(I)}$ $\text{Ce(III)}$	50
$\text{Mn(II)}$	40
$\text{C}_2\text{O}_4^{=}$ $\text{Ce(IV)}$	20
$\text{U(VI)}$ , $\text{Rh(III)}$	4
$\text{Fe(III)}$ , $\text{Co(II)}$ $\text{Cu(II)}$	2
$\text{Mo(VI)}$ , $\text{Ti(IV)}$ $\text{Fe(II)}$ , $\text{W(VI)}$	< 1



#### 8.4.- APLICACION DEL METODO A LA DETERMINACION DE V(V) EN MUESTRAS DE PETROLEO.

El método propuesto para determinar V(V) mediante el ácido 5BrSHA se ha aplicado a la determinación de dicho metal en productos petrolíferos.

#### PARTE EXPERIMENTAL

##### Aparatos y material.

- Vasos de vidrio borosilicatado de 7 cm de diámetro y 8 cm de altura.
- Mufla eléctrica capaz de operar entre 150° y 550° C y de mantener una temperatura de 525 ± 25° C.
- Espectrofotómetro Baush-Lomb mod. Spectronic 2000 provisto de cubetas de 1 cm.
- pH metro digital Crison mod. 501.

##### Reactivos

- Acido sulfúrico concentrado (Carlo Erba) RPE.
- Acido nítrico concentrado (PANREAC) P.A.
- Acido clorhídrico concentrado (PANREAC) P.A.
- Acido fosfórico del 85% (PANREAC) P.A.
- Solución de NaOH (17%).
- Solución de wolframato sódico ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 0,5M
- Acido sulfúrico 1:1
- Acido fosfórico 1:2
- Solución standar de vanadio de 65 ppm.
- Disolución de 5BrSHA  $10^{-3}\text{M}$  preparada por pesada y disolución en la cantidad estequiométrica de hidróxido

sódico y agua destilada.

- Disolución de Adogén 464 (cloruro de trioctilmetilamonio) Merck R.A.  $10^{-2}$ M en benceno . Panreac (P.A.)
- Disolución reguladora de pH ácido ftálico/hidrógeno ftalato pH= 3,9  $C_T = 0,1$ M
- Disolución de NaCl 2M.

### Muestras petrolíferas.

Se analizaron cuatro muestras petrolíferas de diferente naturaleza, densidad, contenido en metal, etc.

En la tabla 8-5 vienen indicadas dichas muestras, así como algunas de sus propiedades.



TABLA 8-5.

Muestras de petróleo analizadas

<u>Muestra</u>	<u>Crudo de procedencia</u>	<u>Densidad g/cc</u>	<u>Contenido en V (ppm) aprox</u>
T-132 (fueloil-2)	AR/IL/LE/ARB/IP ZU/AR	0,959	50
U-100 (Residuo atmosférico)	AR/LE/IL	0,959	30-40
U-7 (Residuo de vacío)	AR	1,023	40
Irán ligero (crudo)	IL	0,862	- -

## Método

### A) Mineralización de la muestra

Se pesa en vaso de vidrio borosilicatado una cantidad de muestra comprendida entre 10 y 30 g. Se añade 1 ml de  $H_2SO_4$  concentrado por cada gramo de muestra y se calienta en baño de arena con precaución y agitando continuamente hasta que cese la formación de espuma y se obtenga un lodo ácido muy espeso.

Se continúa calentando (en placa) hasta que cese el desprendimiento de vapores de óxido de azufre y se obtenga un cok seco. A continuación se introduce el vaso en un horno de mufla a  $150^\circ C$  y se aumenta la temperatura a  $525^\circ C$ , introduciendo un pequeño flujo de aire u oxígeno dentro del horno para ayudar a reducir el cok a cenizas inorgánicas, lo cual requiere entre 9 y 12 horas.

A las cenizas sulfatadas, una vez frías, se añade con cuidado 20 ml de  $ClH$  1:1 y se calienta suavemente, con lo cual se consigue su completa disolución. Tras concentrar hasta 3-4 ml, se agregan 4 ó 5 gotas de  $HNO_3$  concentrado y 4 ó 5 gotas de  $H_2SO_4$  concetrado, calentando seguidamente hasta humos blancos.

Se lavan las paredes del vaso cuidadosamente con 20 ml de agua, aproximadamente, calentamos hasta ebullición y enfriamos. Neutralizamos mediante adición de disolución de  $NaOH$  gota a gota, y después añadimos unas gotas de  $H_2SO_4$  1:1 hasta que el pH de la solución quede entre 3 y 5. Seguidamente trasvasamos totalmente la solución a un matraz aforado de 50 ml y enrasamos con agua destilada.

Este proceso se siguió para todas las muestras analizadas, y en todos los casos se obtuvieron disoluciones



nítidas, incoloras o amarillas. En la muestra U-7 hubo que rebajar el pH por debajo del intervalo antes señalado pues se producía precipitación; así la disolución quedó completamente transparente e incolora.

De la misma manera se prepararon blancos de reactivos usando la misma cantidad de  $H_2SO_4$  que para la muestra, y con ellos seguimos también el procedimiento completo.

## B) Determinación Espectrofotométrica.

### 1. METODO ASTM.

Se pipetea entre 1 y 8 ml de las disoluciones anteriores y se introducen en vasos de precipitado de 25 ml. Se añade seguidamente 0,4 ml de  $H_2SO_4$  1:1, 1 ml de  $H_3PO_4$  1:2 y 0,5 ml de  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  0,5M. Se calienta en una placa hasta que comience la ebullición, se retira el vaso, se deja enfriar y se trasvasa íntegramente el contenido a un matraz aforado de 10 ml, enrasando finalmente con agua destilada. Dejar reposar la solución 1 hora y medir su absorbancia a 436 nm frente a un blanco de los reactivos preparado de igual manera.

La recta patrón se construye operando en la forma indicada, sobre disoluciones de V(V) de concentración conocida. Los datos se recogen en la tabla A-8-7 y se representan en la fig. 8-6.

## 2.- METODO PROPUESTO.

Descrito en el apartado 8.2 de esta memoria.

### Resultados obtenidos.

Una vez llevada a cabo la mineralización de las 4 muestras antes señaladas se realizaron varias determinaciones de V(V) según el método de la ASTM y según el método propuesto. Los resultados obtenidos se reúnen en las tablas 8-6 a 8-9.

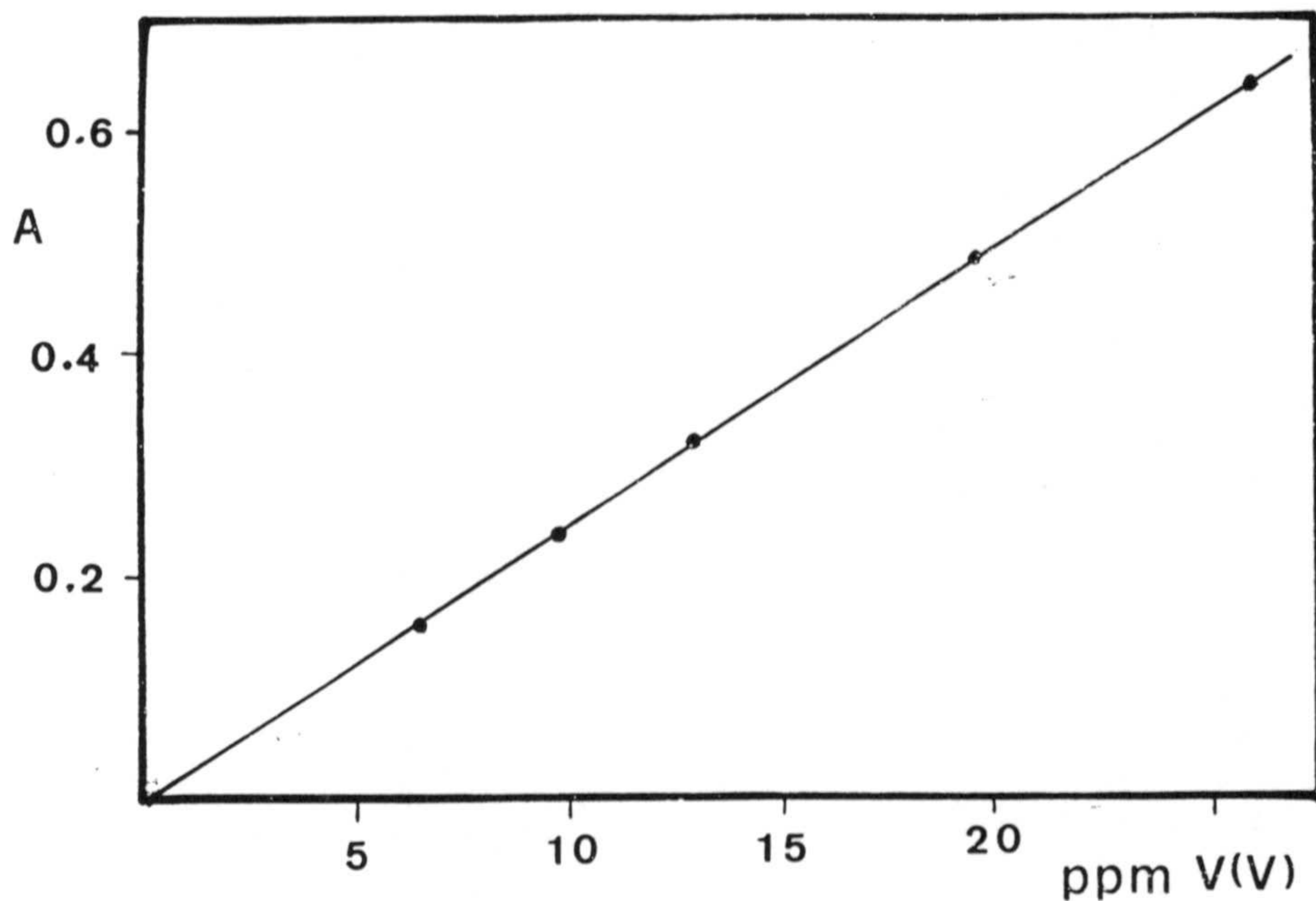


Figura 8.6.- Ley de Beer.- Método ASTM.



TABLA 8-6.

Muestra U-7 (Residuo de vacío)  
gr muestra / 50 ml = 9.476

ASTM				5BrSHA			
ml	A	ppm V	mgr V/100 g muestra	ml	A	ppm V	mgr V/100g muestra
4	0,148	6,13	8,09	2	0,777	1,225	8,08
4	0,148	6,13	8,09	2	0,778	1,227	8,09
4	0,148	6,13	8,09	2	0,781	1,232	8,13
4	0,149	6,17	8,14	2	0,784	1,237	8,16
4	0,147	6,09	8,03	2	0,779	1,229	8,10
4	0,149	6,17	8,14	2	0,784	1,237	8,16
				2	0,782	1,233	8,14
Ley de Beer: $y = 0,0247 x - 3,58 \cdot 10^{-3}$				$y = 0,611 x + 0,029$			
$y = A; x = \text{ppm V(V)}$							
$\bar{X} \pm \sigma_m t$	= 8,097 ± 0,04 mgr V/100 gr			8,123 ± 0,031 mgrV/100 gr			
$\sigma_{n-1}$	= 0,0413			0,033			
$\sigma_m$	= 0,0167			0,0125			
$t_s(0,05)$	= 2,571			2,447			
Error (%)	= 0,53%			0,40%			

TABLA 8-7.

Muestra: Crudo Irán ligero      g muestra/50 ml = 25,785

ASTM				5 Br SHA			
ml	A	ppm V(v)	mgr V(v)/100g muestra	ml	A	ppm V(v)	mgr V(v)100g muestra
5	0,122	4,95	1,92	2	0,474	0,73	1,77
5	0,126	5,12	1,98	2	0,470	0,72	1,76
5	0,126	5,12	1,98	2	0,469	0,72	1,75
5	0,124	5,04	1,95	2	0,480	0,74	1,80
5	0,123	5,00	1,94	2	0,474	0,73	1,77
				2	0,472	0,73	1,77
				2	0,484	0,75	1,81
Ley de Beer		$y = 0,0247 x - 3,58 \cdot 10^{-3}$				$y = 0,611 x + 0,029$	
$\bar{X} = 1,954$				$\bar{X} = 1,78$			
$\sigma_{n-1} = 0,026$				$\sigma_{n-1} = 0,021$			
$\sigma_m = 0,012$				$\sigma_m = 0,008$			
$t_s(0,05) = 2,776$				$t_s(0,05) = 2,447$			
Error = 1,66%				Error = 1,11%			



TABLA 8-8

Muestra : T-132

g muestra / 50 ml = 11,72

gr muestra / 50 ml = 12,24

ASTM				5 Br SHA			
ml	A	ppm V	mgr V / 100 g	ml	A	ppm V	mgr V / 100 g
5	0,192	7,91	6,75	2	860	1,361	7,02
5	0,190	7,83	6,68	2	865	1,369	6,99
5	0,189	7,79	6,65	2	874	1,384	7,06
5	0,188	7,75	6,61	2	875	1,386	7,08
5	0,189	7,79	6,65	2	869	1,376	7,02
				2	869	1,376	7,02
Ley de Beer $y = 0,0247 x - 3,58 \cdot 10^{-3}$				$y = 0,611 x + 0,028$			
$\bar{X} = 6,67$ $\sigma_{m-1} = 0,052$ $\sigma_m = 0,023$ $\sigma_{m,t} = 0,0647$ Error(%) = 0,97%				$\bar{X} = 7,03 \pm 0,03$ $\sigma_{n-1} = 0,03$ $\sigma_m = 0,013$ $\sigma_{m,t} = 0,033$ Error(%) = 0,47%			

TABLA 8-9

Muestra U-100

gr muestra / 50 ml = 20,32

gr muestra / 50 ml = 21,09

ASTM				5Br SHA			
ml	A	ppm V	mgr V/100 g	ml	A	ppm V	mgr V/ 100 gr
5	179	7,385	3,62	2	756	1,191	3,53
5	176	7,264	3,57	2	763	1,202	3,56
5	181	7,466	3,67	2	763	1,202	3,56
5	182	7,507	3,69	2	755	1,189	3,52
5	182	7,507	3,69	2	762	1,200	3,56
5	180	7,426	3,65	2	757	1,193	3,53
Ley de Beer $y = 0,247 x - 3,58 \cdot 10^{-3}$				Ley de Beer $y = 0,611 x + 0,0289$			
$\bar{X} = 3,65$ $\sigma_{n-1} = 0,046$ $\sigma_m = 0,019$ $\sigma_m t_s = 0,049$				$\bar{X} = 3,55$ $\sigma_{n-1} = 0,015$ $\sigma_m = 6,14 \cdot 10^{-3}$ $\sigma_m t_s = 0,016$			
$t_s(0,05) = 2,571$ Error(%) = 1,34				$t_s(0,05) = 2,571$ Error(%) = 0,44			



En la Tabla 8-10 se resumen los resultados obtenidos en el análisis de las cuatro muestras de petróleo analizadas mediante los dos métodos (a) ASTM y (b) 5BrSHA.

En general puede afirmarse que el método propuesto es aplicable con buenos resultados al análisis de V(V) en muestras de petróleo.

TABLA 8-10

Determinación de V(V) en petróleos. a) Método ASTM; b) Método propuesto (5BrSHA).

Muestra	$\bar{X} \pm \sigma_m t_s$ (mgr V/100 g muestra)	
	ASTM (a)	5BrSHA (b)
U-7 (Residuo vacío)	8,097 ± 0,042	8,123 ± 0,031
Crudo Irán ligero	1,954 ± 0,032	1,775 ± 0,021
T-132 (fueloil-2)	6,667 ± 0,065	7,035 ± 0,033
U-100	3,654 ± 0,049	3,554 ± 0,016

## ANALISIS ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS

### a) Comparación de la precisión de ambos métodos.

A fin de comparar la precisión del método propuesto con el método ASTM de referencia, se realizó un test de significación, aplicando el "criterio F" (156) de la relación de varianzas, con un límite de confianza del 95%. Los resultados se recogen en la Tabla 8-11, de la observación de la cual podemos concluir que, en general, el método propuesto es igual de preciso que el método ASTM, dado que según el "criterio F" no existe diferencia significativa al 5% entre los valores de las varianzas que arrojan los resultados obtenidos por ambos métodos. En algún caso (muestra U-100), el método propuesto ofrece una mayor precisión que el de referencia.



TABLA 8-11

Comparación de la precisión de los dos métodos

Muestra	Método	mgr V/100 g	$s^2$	Er(%)	$F_{0,05}$	Precisión
Irán ligero (crudo)	ASTM	1,954+0,032	$6,76 \cdot 10^{-4}$	1,65	4,53	1,53
	5BrSHA	1,775+0,021	$4,41 \cdot 10^{-4}$	1,10		Igual ambos (N.S.)
U-7 (resid.vacío)	ASTM	8,097+0,042	$1,70 \cdot 10^{-3}$	0,52	4,39	1,56
	5BrSHA	8,122+0,028	$1,09 \cdot 10^{-3}$	0,34		Igual ambos (N.S.)
T-132 (fueloil-2)	ASTM	6,667+0,065	$2,70 \cdot 10^{-3}$	0,97	5,19	2,64
	5BrSHA	7,035+0,033	$1,02 \cdot 10^{-3}$	0,47		Igual ambos (N.S.)
U-100 (resid. atmosf.)	ASTM	3,654+0,049	$2,11 \cdot 10^{-3}$	1,34	5,05	9,40
	5BrSHA	3,554+0,016	$2,25 \cdot 10^{-4}$	0,44		Mayor el 5BrSHA (S.)

$s^2$  = varianza

Er(%) =  $\sigma_m t/x$  (error relativo sobre el valor medio)

$F_{0,05}$  = valor de "F" para un nivel de significación del 5%.

$F_{exp}$  = varianza mayor/varianza menor

N.S. = valor de " $F_{exp}$ " no significativo para un nivel de significación del 5%.

S. = valor de " $F_{exp}$ " significativo " " " " " " " "



b) Comparación de los valores medios obtenidos por ambos métodos.

La exactitud del método propuesto se estudió comparando los valores medios obtenidos por dicho método con los valores dados por el método de referencia (ASTM) mediante un "test t" (167).

Los resultados obtenidos se reúnen en la Tabla 8.12. Solo en la muestra con mas alto contenido en V(V) (U-7) las diferencias entre los valores medios carecen de significación a un nivel del 5%. En los demás casos las diferencias son estadísticamente significativas al 5%, si bien, desde el punto de vista analítico, los errores con relación al método de referencia resultan aceptables (155) teniendo en cuenta los bajos valores que alcanza el contenido de V(V) en las muestras sometidas a análisis, lo que a su vez puede explicar el hecho de que la muestra que presenta el mas bajo contenido en este elemento (Irán-ligero) está afectada de mayor error y viceversa: la muestra con mayor concentración de V(V) (U-7) da resultados estadísticamente iguales a los del método ASTM. Las demás, evidentemente, muestran valores intermedios del error.



TABLA 8.12

Exactitud del método propuesto

	U-7 (Resid. de vacío)	Iran ligero (Crudo)	T-132 (Fueloil-2)	U-100 (Res. atmosf)
$n_a$	6	5	5	6
$n_b$	7	7	6	6
$\bar{x}_a$	8,097	1,954	6,667	3,654
$\bar{x}_b$	8,123	1,775	7,035	3,554
N	11	10	9	10
d	0.026	0.179	0.368	0,1
$s_a^2$	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$6,76 \cdot 10^{-4}$	$2,70 \cdot 10^{-3}$	$2,11 \cdot 10^{-3}$
$s_b^2$	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$4,41 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$
$v_t$	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$5,35 \cdot 10^{-4}$	$1,77 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$
$\sigma_d$	0,0205	0,0136	0,0250	0,0197
$t_{exp}$	1,26	13,1	14,7	5,06
$t_{0.05}$	2,201 (N.S)	2,228 (S)	2,262 (S)	2,228 (S)

$n_a$ : nº de datos (método ASTM)

$n_b$ : nº de datos (método 5BrSHA)

$\bar{x}_a$ : valor medio de la muestra (método ASTM)

$\bar{x}_b$ : valor medio de la muestra (método 5BrSHA)

N: diferencia entre los valores medios =  $x_a - x_b$

$s_a$ : desviación estándar de la muestra (método ASTM)

$s_b$ : " " " " 5-BrSHA)

$v_t$ : Varianza del sistema =  $s_a^2(n-1) + s_b^2(n-1)/N$

$\sigma_d = v_t/n_a + v_t/n_b$

$t_{exp}$ : valor de "t" experimental =  $d/\sigma_d$

$t_{0,05}$ : valor de "t" para un nivel de significación del 5%

CAPITULO IX

ESTUDIO      EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICO      DEL      SISTEMA  
Fe(III)-      ACIDO 3-NITROBENZOHIDROXAMICO-ADGEN      464      EN  
BENCENO.



9. ESTUDIO EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICO DEL SISTEMA Fe (III)  
-  $3\text{NO}_2\text{BHA}$ -ADOGÉN 464 EN BENCENO.

Si bien se ha prestado mucha atención a los complejos que forma el Fe (III) con una gran diversidad de ácidos hidroxámicos y se han propuesto muchos métodos de determinación espectrofotométrica de este catión basados en dichos complejos, son escasas las referencias bibliográficas relativas al estudio extracto-espectrofotométrico del sistema Fe(III)-ácido hidroxámico empleando como extractante Adogén 464 disuelto en disolventes apolares.

Llompert (106) propone un método de determinación extracto-espectrofotométrica de Fe(III) basado en la reacción de este catión con el ácido fenilacetohidroxámico a pH=4,5, y extracción con disolución toluénica de Adogén 464. Los extractos presentan un máximo de absorción a 430 nm y la ley de Beer se cumple para el intervalo 1-10 ppm de Fe (III) ( $\epsilon = 6280 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Aparte de esta referencia no se ha encontrado en bibliografía ningún otro método extracto-espectrofotométrico para la determinación de Fe (III) empleando resinas líquidas. Solo cabe citar a Salinas y March (113) que proponen un método basado en la extracción del par iónico formado entre el complejo Fe (III)-ácido Benzohidroxámico y el catión trioctilmetilamonio (Adogén 464) en metil-isobutilcetona; sin embargo la técnica de medida empleada es la espectrofotometría de absorción atómica.

El  $3\text{NO}_2\text{BHA}$ , como ya hemos visto, reacciona con el catión Fe (III) en medio ácido, originando una coloración violeta. El complejo no es extraíble en benceno pero sí en disolución bencénica de Adogén 464, originando, a su vez, una coloración naranja.



El pD de la reacción en medio ácido es de 5,7 en la fase acuosa; y, asimismo, de 5,7 en la fase orgánica efectuando la extracción en medio ácido.

En medios neutro y básico la reacción tiene pD más bajos, tanto en fase acuosa como en fase orgánica. Por otra parte, en medio neutro y básico, las disoluciones de  $3\text{NO}_2\text{BHA}$  presentan intenso color amarillo extraíble con Adogén 464.

En el presente capítulo se describen las experiencias realizadas correspondientes al estudio extracto-espectrofotométrico del sistema  $\text{Fe(III)}-3\text{NO}_2\text{BHA}$ -Adogén 464 en benceno.



## PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE RESULTADOS.

### Disoluciones empleadas

- Disolución de Fe (III)  $1,79 \cdot 10^{-2} \text{M}$ , preparada a partir de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  Panreac R.A. por disolución en agua destilada acidulada con HCl. La disolución fue contrastada gravimétricamente (168)
- Disolución  $10^{-2} \text{M}$  de  $3\text{NO}_2\text{BHA}$ , preparada por pesada directa y disolución en agua destilada tras la adición de la cantidad estequiométrica de NaOH.
- Disolución de Adogén 464 Merck.  $10^{-2} \text{M}$  en benceno.
- Disoluciones reguladoras de pH: Acido ftálico/Mono-hidrogenoftalato potásico,  $\text{pH}=2,69$ ,  $C_t=0,05\text{M}$ ; ácido acético/acetato sódico  $\text{pH}=3,30$ ,  $C_t=0,47\text{M}$ .
- Disoluciones de HCl y NaOH 2N
- Disolución de NaCl 2 M
- Benceno Panreac, R.A.

Otras disoluciones se prepararon por disolución adecuada de los anteriores en el respectivo disolvente. Los reactivos usados en todos los casos eran de calidad R.A.

### Aparatos empleados

- Espectrofotómetro Bausch & Lomb. mod. Spectronic 2000 provisto de registrador XY.
- Cubetas de cuarzo de 1 cm. de paso de luz.
- pHmetro digital Crison mod. 501 provisto de electrodo combinado vidrio-calomelanos.
- Agitador automático Selecta mod. Vibromatic 384.



### 9.1.- ESPECTROS DE ABSORCION DEL SISTEMA Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA ADOGEN 464 EN BENCENO.

Se prepararon disoluciones acuosas de complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA a distintos valores de pH, conseguidos mediante la adición de HCl y NaOH, que eran  $7,2 \cdot 10^{-5}$  M en Fe(III),  $8,0 \cdot 10^{-4}$  M en 3NO<sub>2</sub>BHA y 0,1 M en NaCl (la adición de NaCl evita la formación de emulsiones y acelera el proceso de separación de las fases).

Las disoluciones de 3NO<sub>2</sub>BHA son incoloras a valores bajos de pH pero en cambio presentan un color amarillo intenso a medida que aumenta el pH. Con la extracción se incrementa aún más el color e incluso se desarrolla a partir de disoluciones acuosas totalmente incoloras.

10 ml de las disoluciones acuosas preparadas a diferentes valores de pH se extrajeron con 5 ml de disolución bencénica de Adogén 464  $10^{-2}$  M, agitando durante 15 minutos. Se filtraron los extractos a través de papel de filtro registrándose los espectros de absorción frente a un blanco preparado en idénticas condiciones que el problema (fig. 9.1). Aquellas muestras cuyo valor de pH está por debajo de 7 se pueden registrar frente a un blanco de disolución bencénica de Adogén ya que como hemos dicho antes (pag ), no va a interferir el ácido 3NO<sub>2</sub>BHA.

En la tabla A-9-1 se encuentran recogidos los valores de absorbancia obtenidos para cada valor de pH a  $\lambda = 438$  nm.



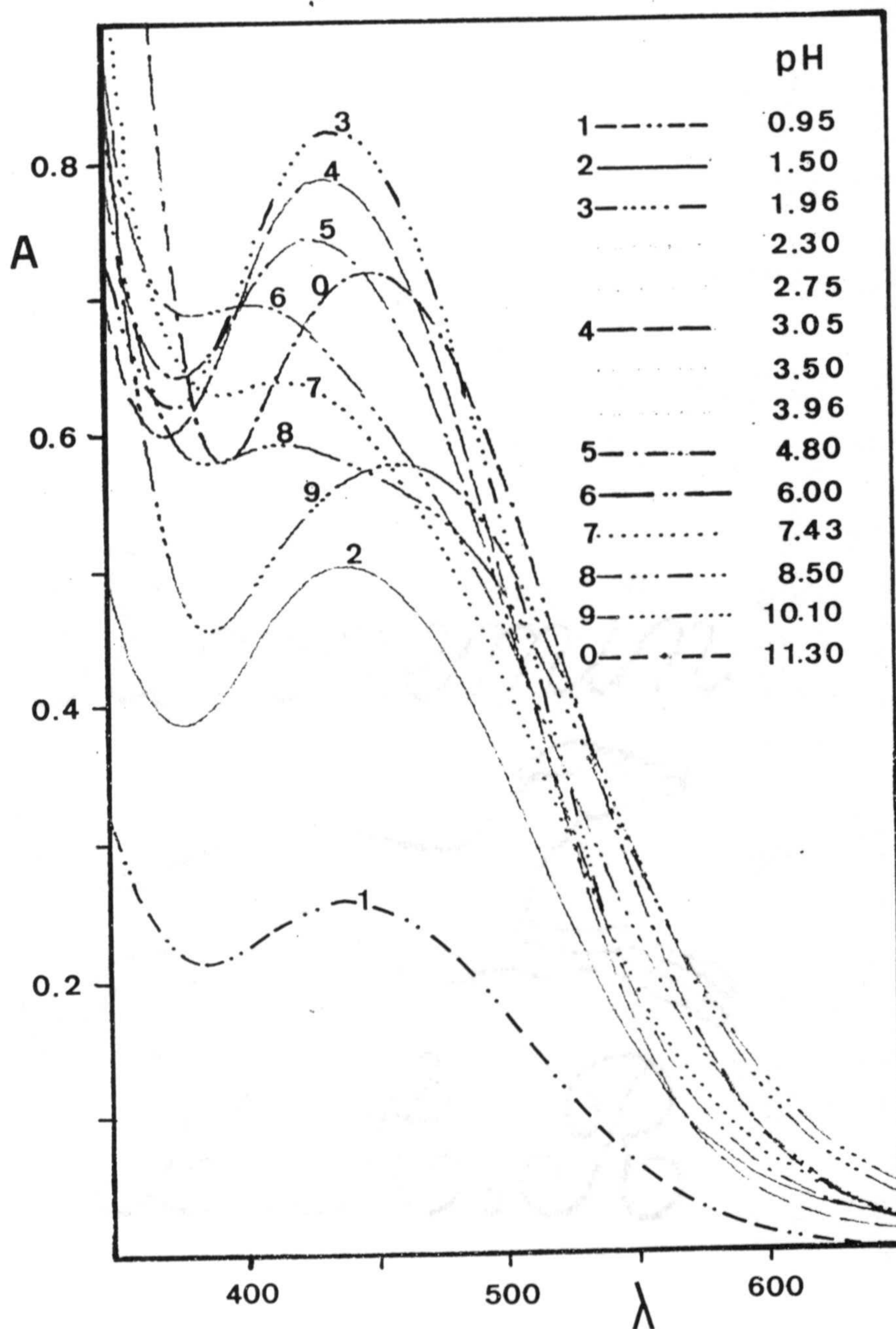


Figura 9.1.- Sistema Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA-Adogén 464 en benceno.  
 Espectros de absorción en función del pH.  
 [ Fe(III) ] = 7,2 · 10<sup>-5</sup> M; [ 3NO<sub>2</sub>BHA ] = 8,0 · 10<sup>-4</sup>;  
 [ NaCl ] = 0,1 M; [ Adogén 464 ] = 1,0 · 10<sup>-2</sup> M.

## 9.2.- ESTUDIO DE LAS VARIABLES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE EXTRACCION :

A continuación pasamos a ver cada una de las variables que afectan al proceso de extracción del sistema Fe (III)-3NO<sub>2</sub>BHA-Adogén en benceno.

### 9.2.1. Influencia del pH sobre la extracción

En el apartado anterior hemos visto los espectros de absorción para diferentes valores de pH.

El máximo de absorción (fig 9.2 bis) se mantiene hasta pH 5 aproximadamente, sufriendo a continuación un desplazamiento hipsocrómico hasta 410 nm a pH 6. A valores de pH superiores vuelve a crecer paulatinamente hasta alcanzar el valor de 460 nm a partir de pH 10.

La absorbancia a 438 nm (fig.9.2) crece bruscamente en el intervalo de pH comprendido entre 1 y 2, manteniéndose máxima hasta pH 5, lo cual coincide con la variación en el máximo de absorción antes comentado. Tras disminuir entre pH 6 y 9, comienza la absorbancia a aumentar nuevamente, al igual que le ocurre a la  $\lambda_{max}$ . Este comportamiento supone la existencia de, al menos, dos especies que se extraen entre pH 2 y 5 y a partir de pH 9 respectivamente (Tabla A-9-2)

Como longitud de onda de trabajo se selecciona la de 438 nm que corresponde al máximo de absorción que aparece en medio ácido.



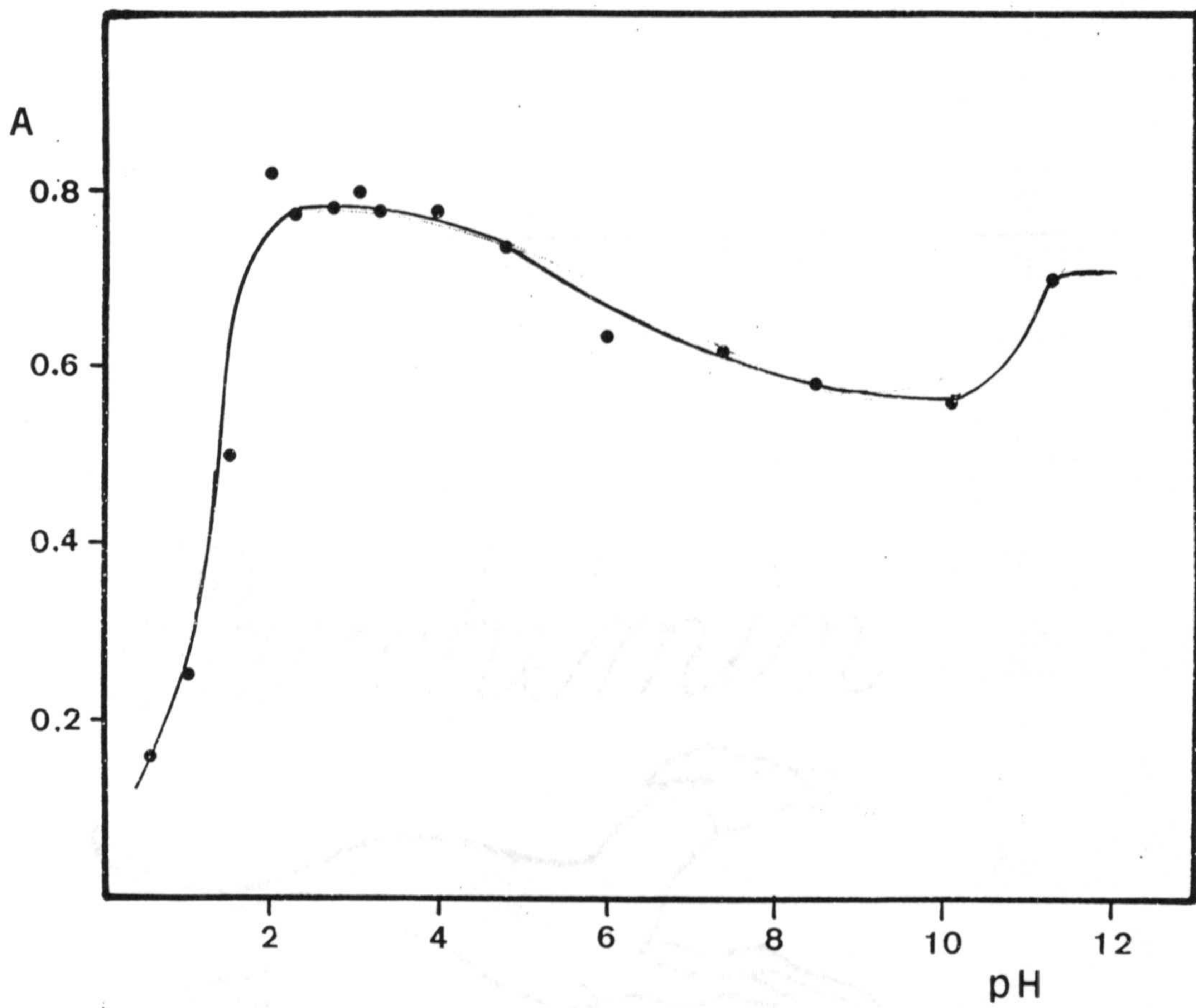


Figura 9.2.- Sistema Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA-Adogén 464 en benceno.  
Absorbancia en función del pH.  $\lambda = 438 \text{ nm}$ .

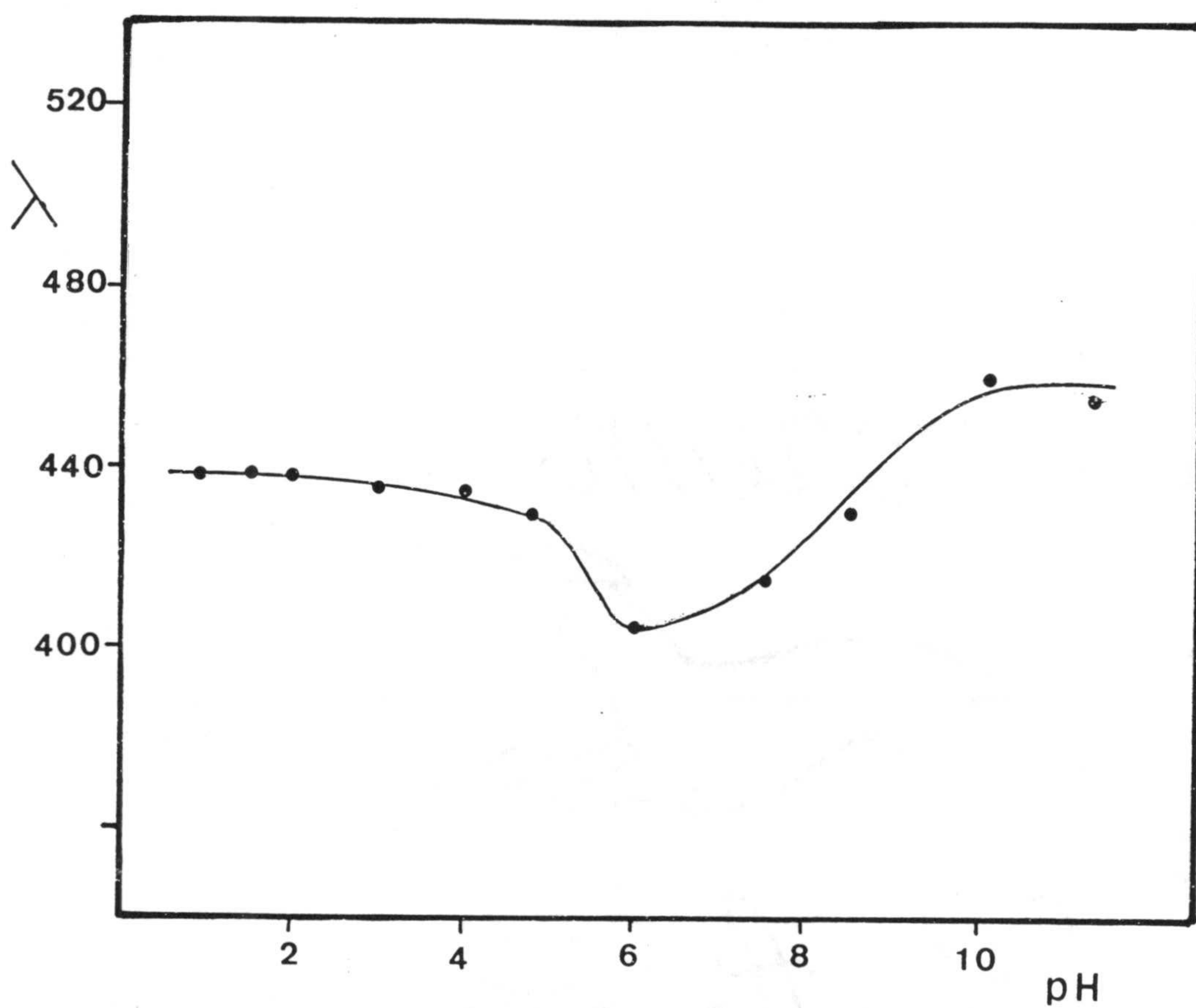


Figura 9.2 Bis.- Sistema  $\text{Fe(III)-3NO}_2\text{BHA-Adogén 464}$  en benceno. Longitud de onda máxima en función del pH.



### 9.2.2. Influencia de la composición y concentración de la disolución reguladora de pH

El estudio de la influencia de estas dos variables se llevó a cabo a partir de dos series de seis disoluciones cada una que para un volumen final de 25 ml contenían 1 ml de Fe (III)  $1,8 \cdot 10^{-3}$  M, 2 ml de  $3\text{NO}_2\text{BHA}$   $10^{-2}$  M y eran 0,1 M en NaCl. Una de estas series contenía cantidades crecientes de disolución amortiguadora ácido ftálico/monohidrogeno-ftalato potásico de pH = 2,75 y  $C_t = 0,05$  M. La otra serie contenía volúmenes crecientes de disolución amortiguadora ácido acético/acetato sódico de pH = 3,30 y  $C_t = 0,47$  M.

Las absorbancias de los extractos obtenidos al efectuar la extracción de 10 ml de disolución acuosa con 5 ml de disolución bencénica de Adogén 464  $10^{-2}$  M fueron medidas frente a un blanco de disolución bencénica de Adogén 464 de la misma concentración. Los resultados obtenidos se recogen en las tablas 9-1 y 9-2 y se representan en la figura 9.3 conjuntamente ya que la diferencia de pH que existe entre ambas experiencias no afecta a los valores de absorbancia (cuando se fija el pH con HCl y NaOH).

Como podemos observar, cuando se utiliza como disolución reguladora ácido ftálico/monohidrógeno ftalato potásico, los valores de absorbancia son más bajos que los obtenidos al ajustar el pH con HCl y NaOH y además disminuyen conforme aumenta la concentración de tampón. En cambio con el uso de ácido acético/acetato sódico aunque hay una ligera disminución de los valores de absorbancia cuando aumenta el volumen de tampón, los valores obtenidos son del mismo orden que los obtenidos ajustando el pH con HCl y NaOH y por tanto elegimos para posteriores experiencias un volumen de disolución reguladora ácido acético/acetato sódico de 10 ml para un volumen final de disolución acuosa de 20 ml.



TABLA 9.1

Influencia de la concentración de la disolución reguladora Acido ftálico/Monohidrógeno ftalato potásico  $C_t = 0,05$  M sobre el sistema Fe (III)- $3NO_2$ BHA-Adogén 464 en benceno. pH=2,75;  $\lambda = 438$  nm.

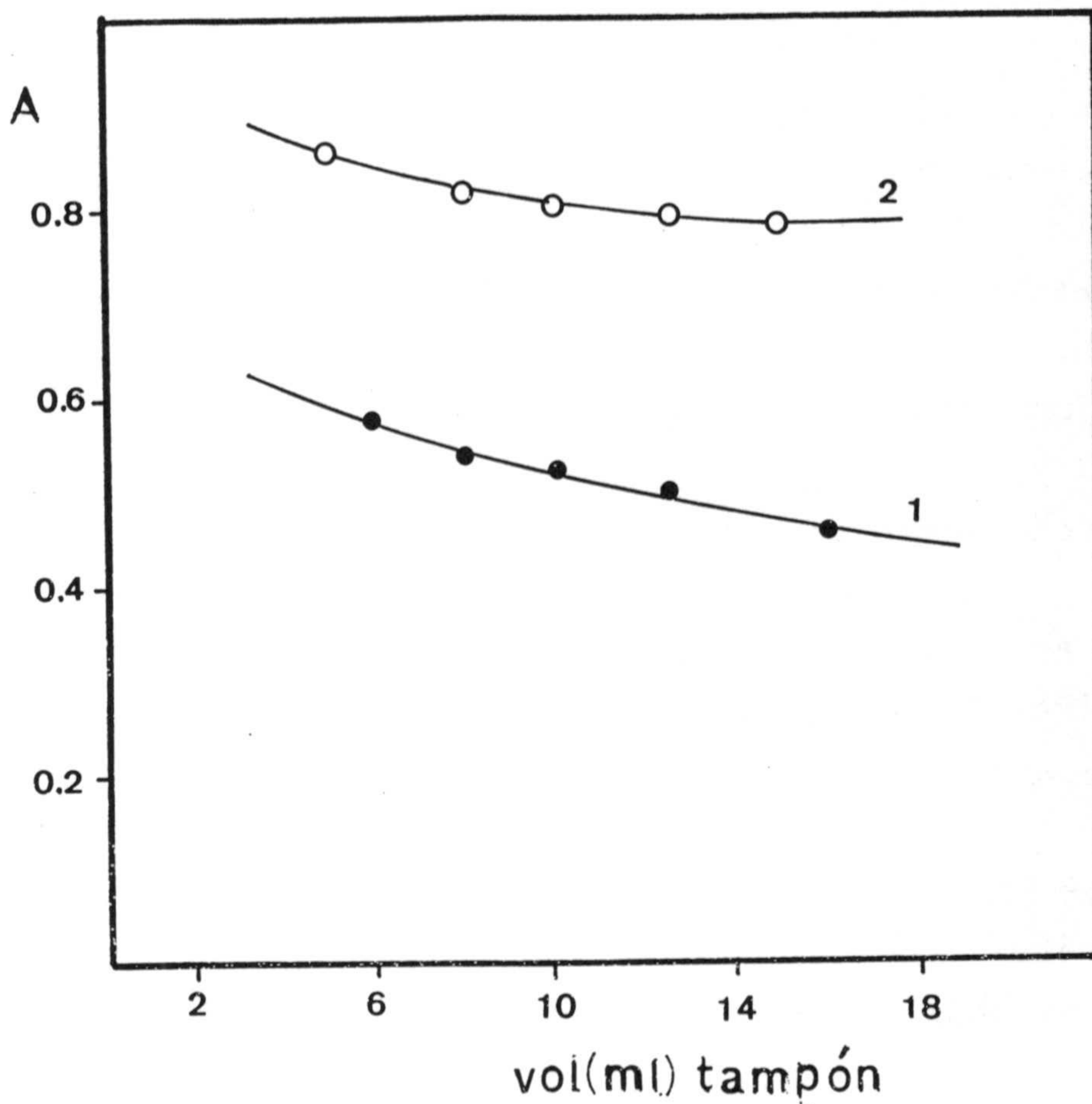
V (ml) disolución reguladora	pH	A
6,0	2,94	0,578
8,0	2,88	0,536
10,0	2,84	0,526
12,5	2,81	0,504
16,0	2,78	0,459

TABLA 9.2

Influencia de la concentración de la disolución reguladora Acido acético/acetato sódico  $C_t = 0,47$  M sobre el sistema Fe(III)- $3NO_2$ BHA-Adogén 464 en benceno. pH = 3,30;  $\lambda = 438$  nm

V (ml) disolución reguladora	pH	A
5,0	3,21	0,836
8,0	3,23	0,817
10,0	3,24	0,799
12,5	3,24	0,792
15,0	3,24	0,781





**Figura 9.3.-** Sistema  $\text{Fe(III)}-3\text{NO}_2\text{BHA-Adogén 464}$  en benceno. Influencia de la concentración de disolución reguladora 1) Acido ftálico/monohidrógeno ftalato potásico.  $C_T = 0,05 \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 2,75$ . 2) Acido acético/acetato sódico;  $C_T = 0,47 \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 3,30$ .

### 9.2.3. Influencia de la concentración de ácido 3-nitro-benzohidroxámico ( $3\text{NO}_2\text{BHA}$ ).

Para establecer la influencia que la concentración de reactivo ( $3\text{NO}_2\text{BHA}$ ) ejerce sobre la absorbancia del extracto se procedió a la extracción con 5 ml de disolución bencénica de Adogén  $464 \cdot 10^{-2}$  M, de 10 ml de disoluciones acuosas que contenían 2 ml de  $\text{Fe(III)}$   $3,6 \cdot 10^{-4}$  M, respectivas cantidades variables de reactivo  $3\text{NO}_2\text{BHA}$  de concentración  $1,0 \cdot 10^{-2}$  M, 4 ml de disolución reguladora ácido acético/acetato sódico de  $\text{pH} = 3,3$  y el volumen suficiente de disolución de  $\text{NaCl}$  para que la concentración final fuese 0,1 M.

Las absorbancias medidas a 438 nm frente a un blanco de disolución bencénica de Adogén  $464 \cdot 10^{-2}$  M se recogen en la tabla A-9-3 y se representan en la fig. 9.4.

Se observa que a partir de una concentración de  $3\text{NO}_2\text{BHA}$  igual a  $7,5 \cdot 10^{-4}$  M, las absorbancias del extracto permanecen constantes; esto ocurre para una relación molar reactivo:cación de 10,5. Por tanto, para sucesivas experiencias emplearemos dicha razón molar, lo cual supone usar, para un volumen final de 10 ml, 0,75 ml de  $3\text{NO}_2\text{BHA}$   $10^{-2}$  M.



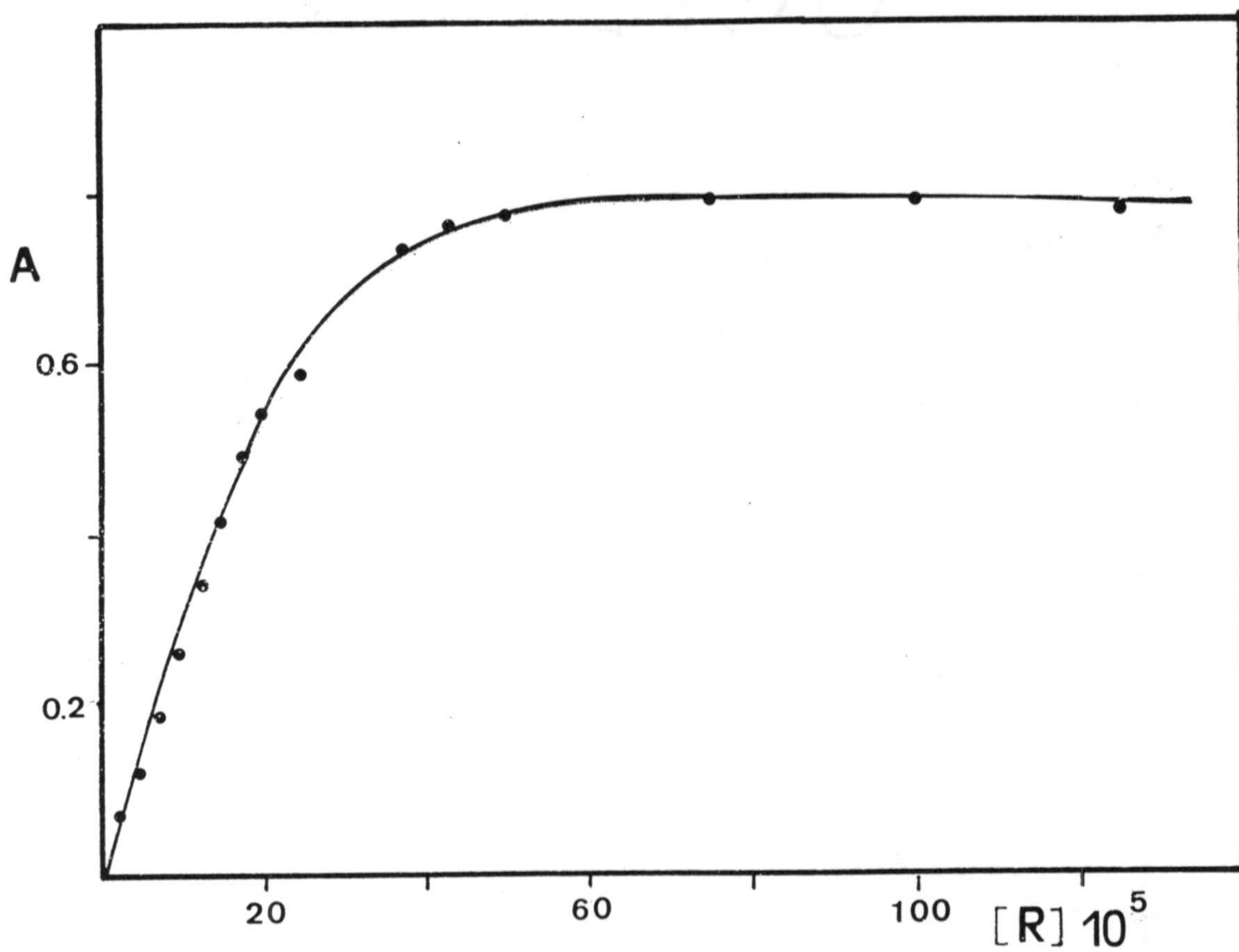


Figura 9.4.- Sistema Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA-Adogén 464 en benceno. Influencia de la concentración de reactivo. [Fe(III)] = 7,2 · 10<sup>-5</sup> M; [NaCl] = 0,1 M; [Adogén 464] = 1,0 · 10<sup>-2</sup> M; λ = 438 nm.

#### 9.2.4. Influencia de la concentración de Adogén 464

Se procedió a la extracción de 10 ml de disoluciones acuosas preparadas en las mismas condiciones de experiencias anteriores pero cuya concentración final en  $3\text{NO}_2\text{BHA}$  era  $7,5 \cdot 10^{-4}$  M, con 5 ml de disolución bencénica de Adogén 464 de diferentes concentraciones.

Los resultados se reúnen en la Tabla A-9-4 y se representan en la fig. 9.5. La absorbancia es máxima y constante a partir de una concentración de Adogén 464  $10^{-3}$  M lo que supone una relación molar Adogén 464: Fe(III) de 7:1.

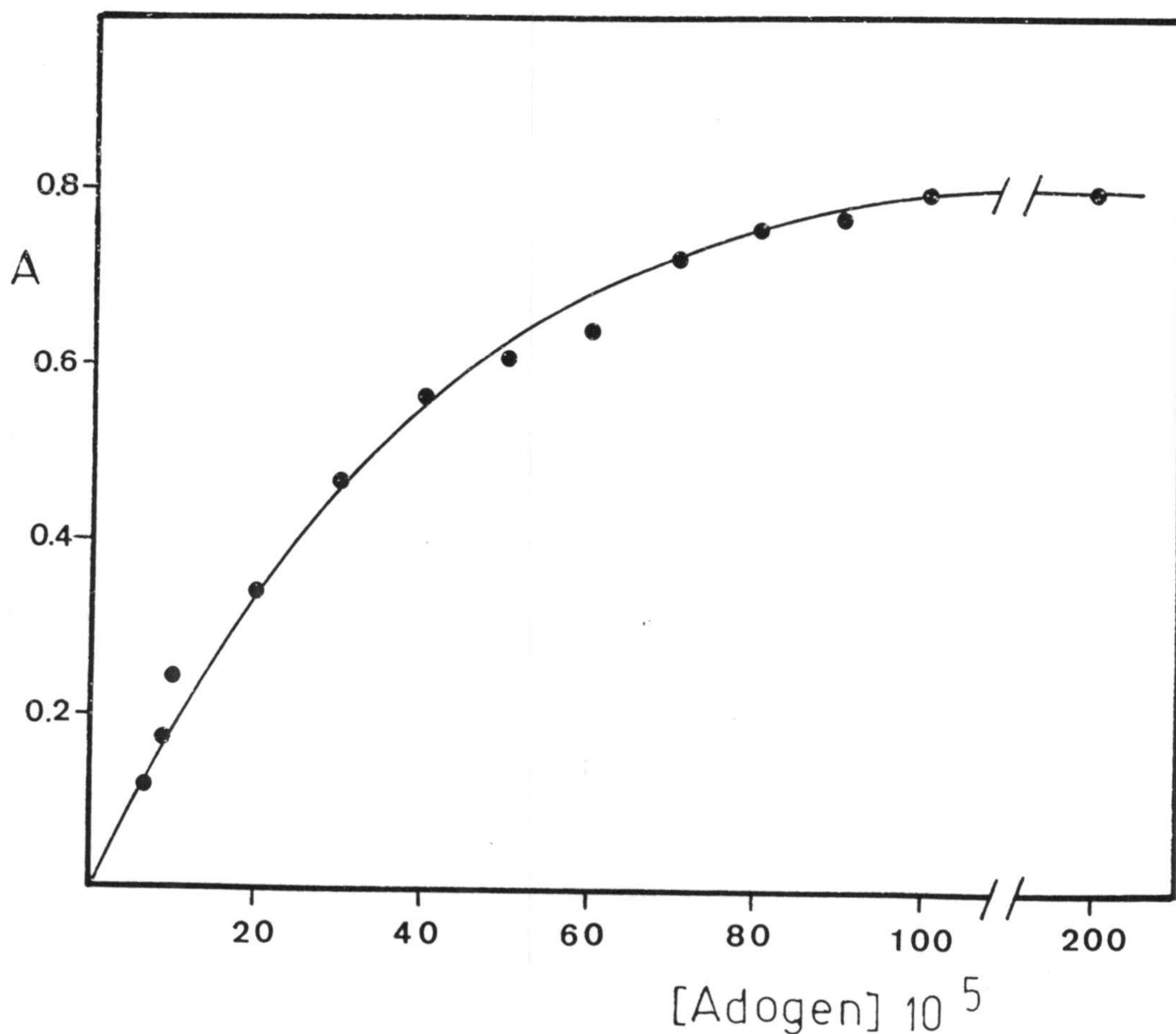


Figura 9.5.- Sistema Fe(III)- $3\text{NO}_2\text{BHA}$ - Adogén 464 en benceno. Influencia de la concentración de Adogén. Fe(III) =  $7,2 \cdot 10^{-5}$  M;  $3\text{NO}_2\text{BHA}$  =  $7,5 \cdot 10^{-4}$  M; NaCl = 0,1 M;  $\lambda = 438$  nm.



### 9.2.5.- Influencia del tiempo de agitación

La influencia de esta variable se estudió a partir de disoluciones que para un volumen final de 10 ml eran  $7,2 \cdot 10^{-5}$  M en  $3\text{NO}_2\text{BHA}$  0,1 M en NaCl y contenían 4 ml de disolución reguladora de pH = 3,3. Dichas disoluciones se extrajeron con 5 ml de disolución bencénica de Adogén 464  $10^{-2}$  M. Empleando diferentes tiempos de agitación, se obtuvieron los resultados que figuran en la Tabla 9-3.

TABLA 9-3

Influencia del tiempo de agitación en la absorbancia del sistema Fe(III)-  $3\text{NO}_2\text{BHA}$ - Adogén 464 en benceno.  
[Fe(III)] =  $7,2 \cdot 10^{-5}$  M; [ $3\text{NO}_2\text{BHA}$ ] =  $7,5 \cdot 10^{-4}$  M; [NaCl] = 0,1M  
[Adogén 464] =  $10^{-2}$  M; pH = 3,3;  $\lambda$  = 438 nm.

Tiempo de agitación (min)	2	8	15
A	0,826	0,818	0,813

Se aprecia que es suficiente un tiempo de agitación de 2 minutos para alcanzar absorbancias máximas en el extracto. Hasta ahora hemos venido utilizando un tiempo de agitación de 15 minutos y para sucesivas experiencias emplearemos un tiempo de agitación de 5 minutos.

### 9.2.6. Influencia del orden de adición

En embudos de decantación de 100 ml se extraen con 5 ml de disolución  $10^{-2}$  M de Adogén en benceno, disoluciones acuosas preparadas de igual forma que en experiencias anteriores pero siguiendo un orden de adición diferente. Las absorbancias obtenidas, medidas a 438 nm frente a un blanco de disolución bencénica de Adogén  $464 \cdot 10^{-2}$  M se reúnen en la tabla 9-4. Se observa que no influye el orden de adición y se opta por emplear para posteriores experiencias el orden catión:  $3\text{NO}_2\text{BHA}$ : disolución reguladora, que es el mismo empleado hasta ahora.

TABLA 9-4

Influencia del orden de adición en la absorbancia del sistema Fe(III)-  $3\text{NO}_2\text{BHA}$ - Adogén 464 en benceno.  
[ Fe(III) ] =  $7,2 \cdot 10^{-5}$  M; [  $3\text{NO}_2\text{BHA}$  ] =  $7,5 \cdot 10^{-4}$  M; [ NaCl ] = 0,1M  
[ Adogén 464 ] =  $10^{-2}$  M; pH = 3,3;  $\lambda$  = 438 nm.

Orden de adición	A
C + R + T	0,777
C + T + R	0,779
R + C + T	0,775
R + T + C	0,763
T + C + R	0,778
T + R + C	0,761

C = disolución de Fe(III)

R = disolución de  $3\text{NO}_2\text{BHA}$

T = disolución amortiguadora



9.2.7.- Influencia de la relación volumen de fase acuosa ( $V_w$ )/volumen de fase orgánica ( $V_o$ ).

Se prepararon cinco disoluciones que contenían 2,0 ml de disolución  $3,6 \cdot 10^{-4}$  M de Fe(III), 0,75 ml de disolución  $10^{-2}$  M de  $3NO_2$ BHA y 2, 4, 6, 8, y 10 ml, respectivamente, de disolución reguladora y siendo todas ellas 0,1 M en NaCl. Estas disoluciones fueron llevadas, respectivamente, a un volumen final de 5; 10; 15; 20 y 25 ml y extraídas con 5 ml de Adogén 464  $10^{-2}$  M en benceno. En estas condiciones la razón de fases  $V_w/V_o$  varía desde 1 hasta 5.

Los valores de absorbancia, medidos conforme se ha citado en anteriores experiencias, se muestran, para cada razón  $V_w/V_o$ , en la tabla 9-5.

TABLA 9-5

Influencia de la razón volumen de fase acuosa/volumen de fase orgánica ( $V_w/V_o$ ) sobre la absorbancia del sistema Fe(III)-  $3NO_2$ BHA- Adogén 464 en benceno. [ Adogén ] =  $10^{-2}$  M; pH=3,3;  $\lambda = 438$  nm.

$V_w/V_o$	A
1	0,751
2	0,771
3	0,754
4	0,762
5	0,736

Los resultados indican que no existe gran influencia de esta variable sobre la extracción, por lo que puede utilizarse una razón  $V_w/V_o = 5$ , pues de esta forma se consigue un notable efecto de concentración.

#### 9.2.8.- Estabilidad de los extractos

La estabilidad de los extractos se estudió extrayendo con 5 ml de disolución bencénica de Adogén 464  $10^{-2}$  M, 25 ml de una disolución que era  $7,2 \cdot 10^{-5}$  M en Fe(III)  $8,0 \cdot 10^{-4}$  M en  $3NO_2$ BHA, 0,1 M en NaCl y tamponada a pH = 3,3 con la disolución reguladora acético-acetato. La absorbancia del extracto se midió a 438 nm frente a un blanco de disolución bencénica de Adogén 464, de la concentración arriba indicada, a diferentes tiempos, medidos desde la separación de las fases.

Los resultados indican (Tabla 9-6) que la absorbancia es estable durante, al menos, las dos horas siguientes a la extracción.



TABLA 9-6

Estabilidad del sistema Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA-Adogén 464 en benceno [Fe(III)] = 7,2.10<sup>-5</sup> M; [3NO<sub>2</sub>BHA] = 8,0.10<sup>-4</sup> M; [NaCl] = 0,1 M; [Adogén 464] = 10<sup>-2</sup> M; pH = 3,3; λ = 438 nm.

Tiempo (min.)	A	Tiempo (min.)	A
0	0,708	45	0,708
5	0,708	60	0,709
10	0,708	75	0,710
15	0,708	90	0,711
30	0,708	120	0,713

### 9.3. DISTRIBUCION DEL COMPLEJO Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA ENTRE AGUA Y DISOLUCION DE ADOGEN 464 EN BENCENO: SU VARIACION CON EL pH.

Se prepararon varias disoluciones que eran  $1,4 \cdot 10^{-4}$  M en Fe(III),  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M en 3NO<sub>2</sub>BHA y 0,1 M en NaCl. El pH de las mismas fue ajustado con HCl y medido con un pHmetro, siendo ésta la única magnitud que se varió en la experiencia. 10 ml de cada disolución se extrajeron con otros 10 ml de Adogén 464  $10^{-2}$  M en benceno.

Después de realizada la extracción, se determinaron las concentraciones de Fe(III) en la fase acuosa por aplicación del método propuesto en el Capítulo X (apartado 10.2) a una alícuota de 5 ml empleando la razón de fases  $V_w/V_o = 2$  pues en ella el coeficiente de correlación está mas próximo a la unidad que en la razón  $V_w/V_o = 5$ .

Los resultados obtenidos y los valores correspondientes calculados para el coeficiente de reparto a cada pH se encuentran recogidos en la tabla A-9-9.

En la figura 9.6 se representa la variación del porcentaje de extracción en función del pH y en la figura 9.6 Bis los valores del coeficiente de reparto para cada pH. El tramo recto de esta última gráfica comprendido entre pH=0,8 y 1,8 tiene una pendiente de 2,01, lo cual indica que el número de hidrogenoiones intercambiados en el proceso de complejación-extracción es de 2.



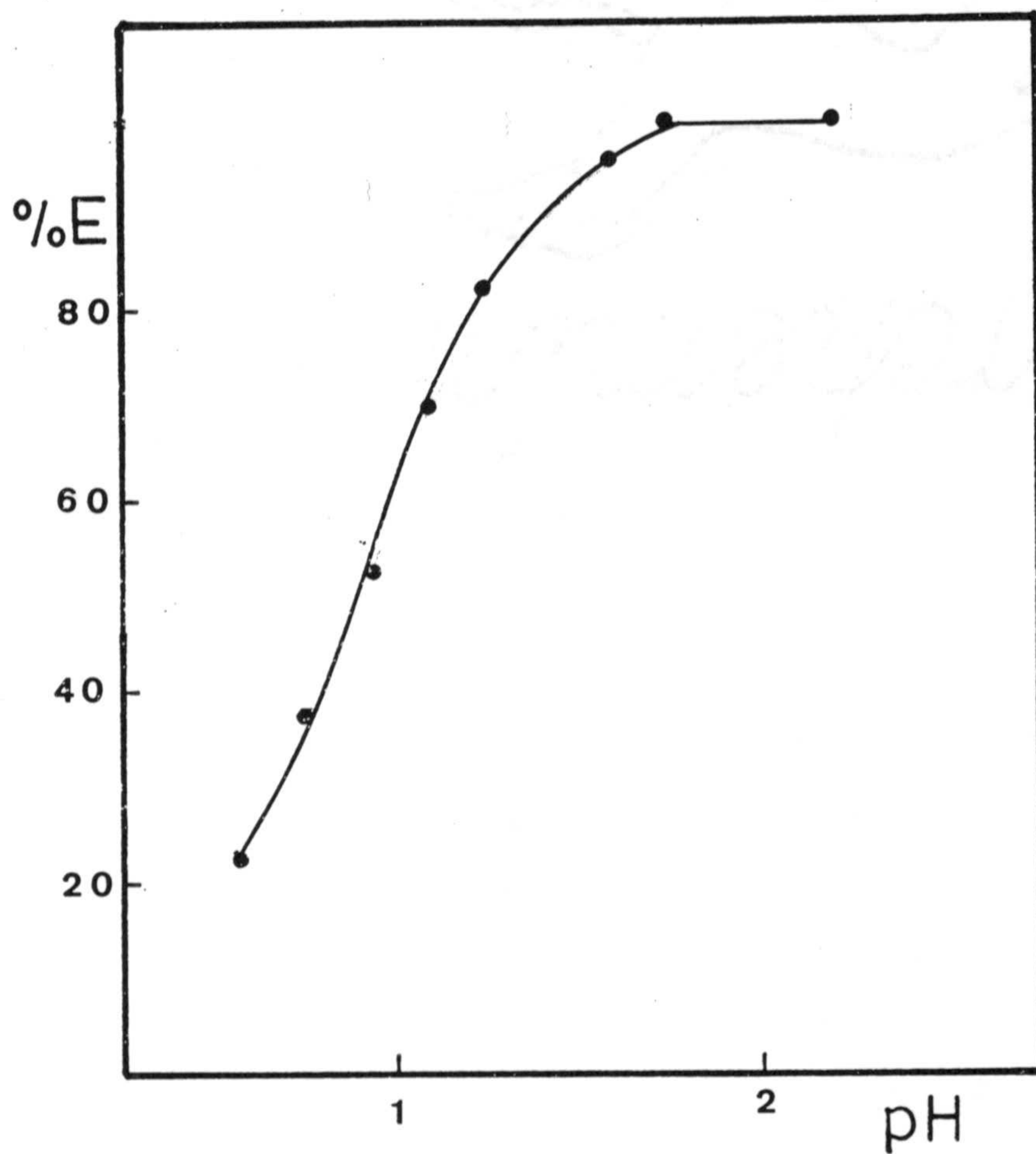


Figura 9.6.- Variación del porcentaje de extracción del complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA-Adogén 464 en benceno con el pH. [3NO<sub>2</sub>BHA] = 1,5 · 10<sup>-5</sup> M; [Fe(III)] = 1,4 · 10<sup>-4</sup> M; [Adogén 464] = 1,0 · 10<sup>-2</sup> M; [NaCl] = 0,1 M; λ = 438 nm.

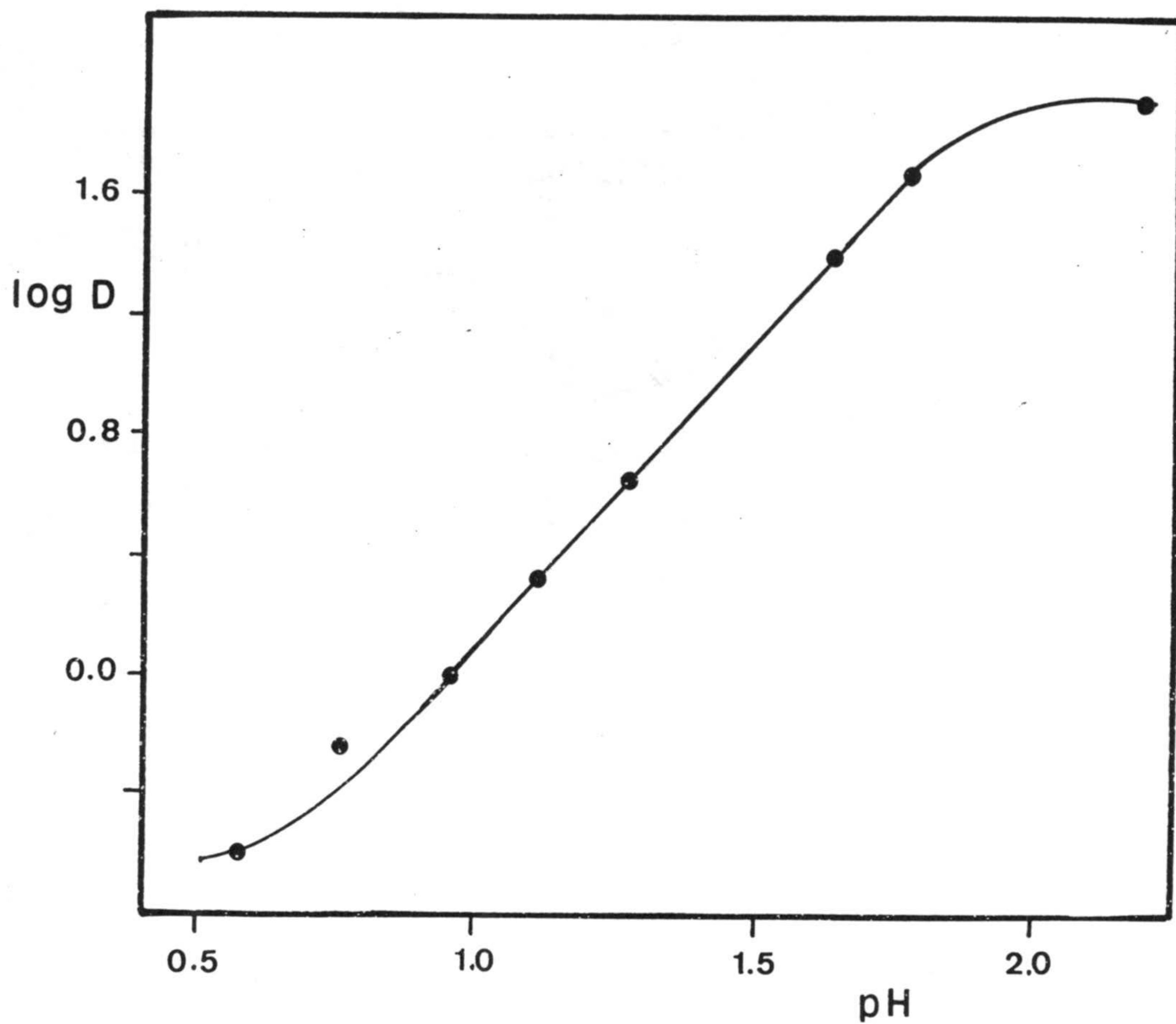


Figura 9.6 Bis.- Variación del coeficiente de distribución con el pH.  $[3\text{NO}_2\text{BHA}] = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[\text{Fe(III)}] = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{Adogén 464}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;  $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$ ;  $\lambda = 438 \text{ nm}$ .



#### 9.4.- ESTUDIO DE LA ESTEQUIOMETRIA

##### 9.4.1.- Estequiometría del complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA en disolución bencénica de Adogén 464.

La estequiometría del complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA en disolución bencénica de Adogén 464 ha sido estudiada por aplicación del método del cambio de equilibrio, operando sobre disoluciones que eran 0,1 M en NaCl y tamponadas a pH = 3,3.

##### Método del cambio de equilibrio.

El hecho de que se necesite una razón molar R/Fe de 10,5 (apartado 9.2.3.) para alcanzar absorbancias máximas en el extracto indica que el complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA es mas bien débil, de ahí que se haya aplicado este método para establecer su estequiometría.

Se aplica el método a los mismos datos de la experiencia correspondiente al estudio de la influencia de la concentración del reactivo (Tabla A-9-3).

En la figura 9.7 se representan los datos (tabla A-9-6): la recta tiene una pendiente igual a 2,0, lo que indica que el complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA tiene una estequiometría 1:2.

Este resultado coincide con el encontrado por otros autores (33, 169) trabajando en disolución acuosa, a un valor de pH próximo al de nuestra experiencia, pero con otros ácidos hidroxámicos, mediante los métodos de Job (33, 140, 169) y de la razón molar (33). Asimismo, (79, 140 y 161) encuentran una estequiometría 1:1 para complejos Fe(III)- ácidos hidroxámicos a pH = 2.

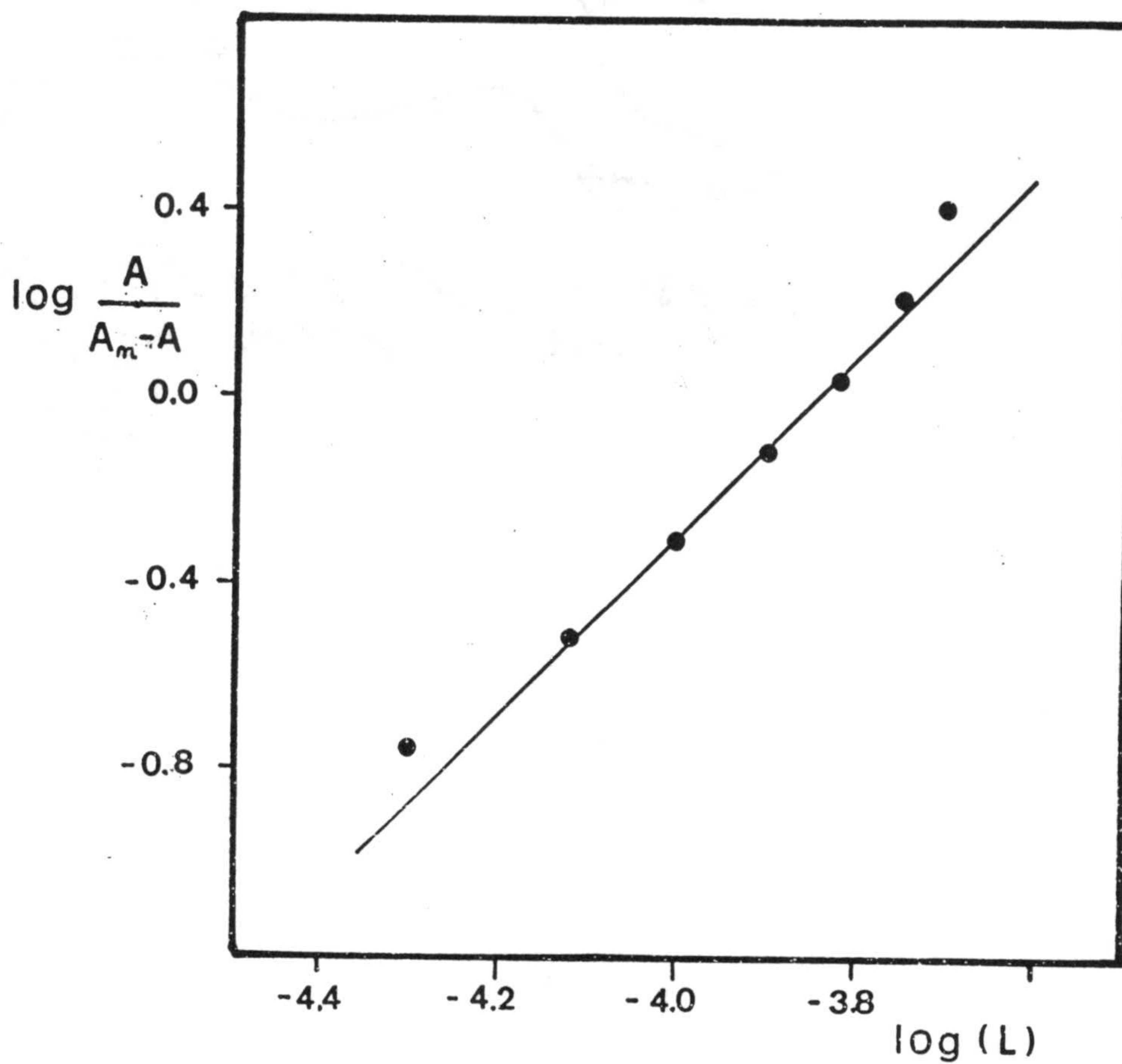


Figura 9.7.- Estequiometría del complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA en Adogén 464- benceno. Método del cambio de equilibrio. [ Fe(III) ] = 7,2 · 10<sup>-5</sup> M; [ NaCl ] = 0,1 M; pH = 3,3; λ = 438 nm



A continuación, para confirmar el resultado obtenido aplicaremos el método de Yoe-Jones o de la razón molar.

#### Método de Yoe-Jones

Procedemos a aplicar este método, que ha dado buenos resultados a otros autores en condiciones de trabajo similares, como anteriormente hemos referido.

El fundamento teórico se expuso en el capítulo VII de esta Memoria.

Se hicieron dos experiencias: en la primera de ellas se mantuvo constante la concentración del Fe(III):  $7,2 \cdot 10^{-5}$  M y se varió la de  $3\text{NO}_2\text{BHA}$  entre  $2,5 \cdot 10^{-5}$  M y  $2,1 \cdot 10^{-3}$  M; en la segunda la concentración de  $3\text{NO}_2\text{BHA}$  se mantuvo constante ( $7,5 \cdot 10^{-4}$  M) y la de Fe (III) se varió entre  $9,0 \cdot 10^{-6}$  M y  $9,0 \cdot 10^{-4}$  M.

Las disoluciones acuosas así preparadas se extrajeron con disolución bencénica de Adogén 464  $1,0 \cdot 10^{-2}$  M agitando en el agitador automático (posición 2) durante cinco minutos. Las absorbancias de los extractos fueron medidas a 438 nm frente a un blanco de disolución bencénica de Adogén 464  $1,0 \cdot 10^{-2}$  M.

Los resultados experimentales se reúnen en las tablas A-9-5 y A-9-6 y se representan gráficamente en las figuras 9.8 y 9.9, de donde se obtiene una estequiometría 4:1 (R:Fe). No obstante este valor parece alto y poco fiable dada la precaria estabilidad del complejo sugerida por los resultados obtenidos en la experiencia descrita en el apartado 9.2.3.

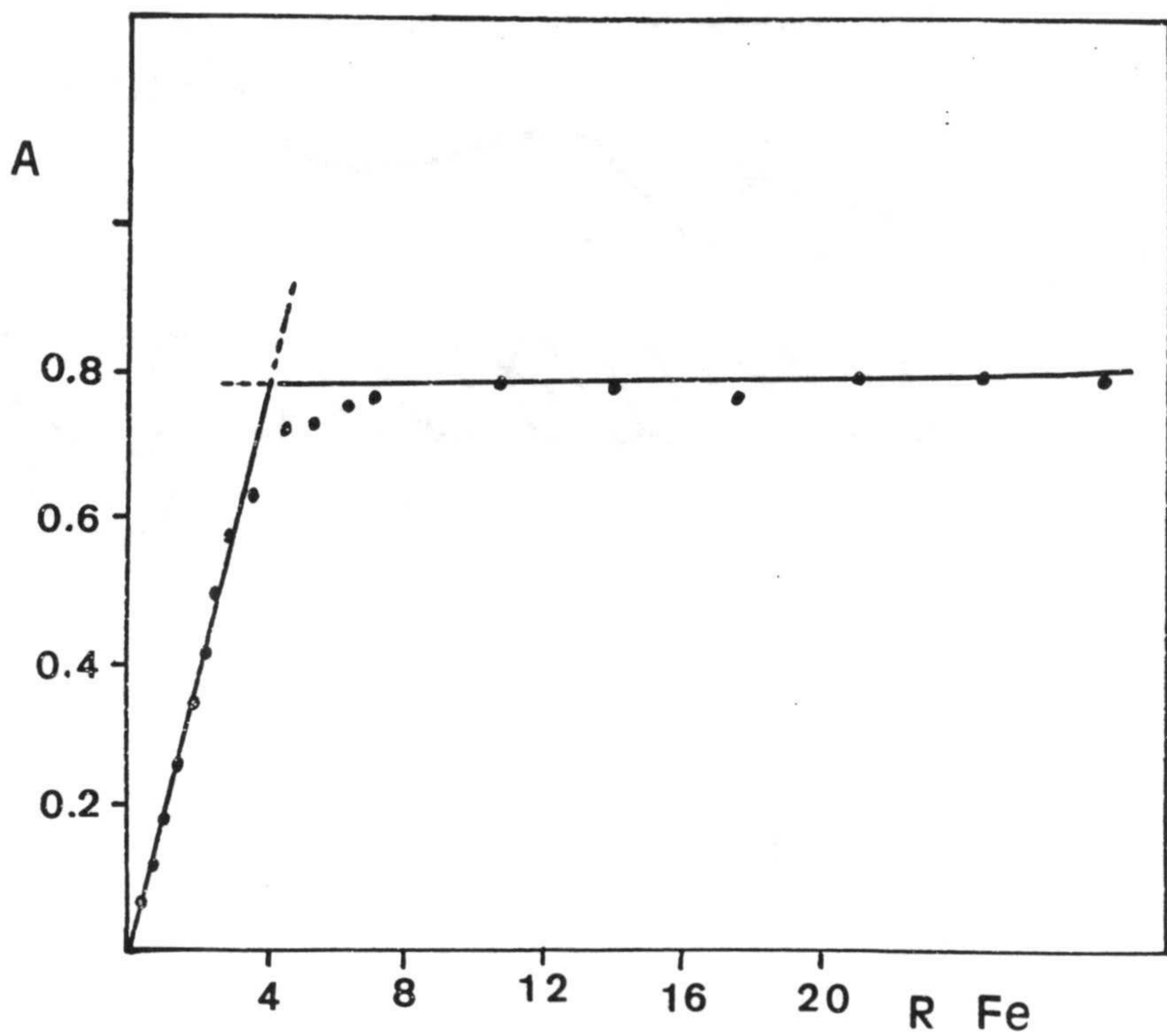


Figura 9.8.- Estequiometría del complejo  $\text{Fe(III)-3NO}_2\text{BHA}$  en Adogén 464-benceno. Método de Yoe-Jones.  $[\text{Fe(III)}] = \text{cte} = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ;  $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{M}$ ;  $[\text{Adogén 464}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ;  $\text{pH} = 3,3$ ;  $\lambda = 438 \text{ nm}$ .



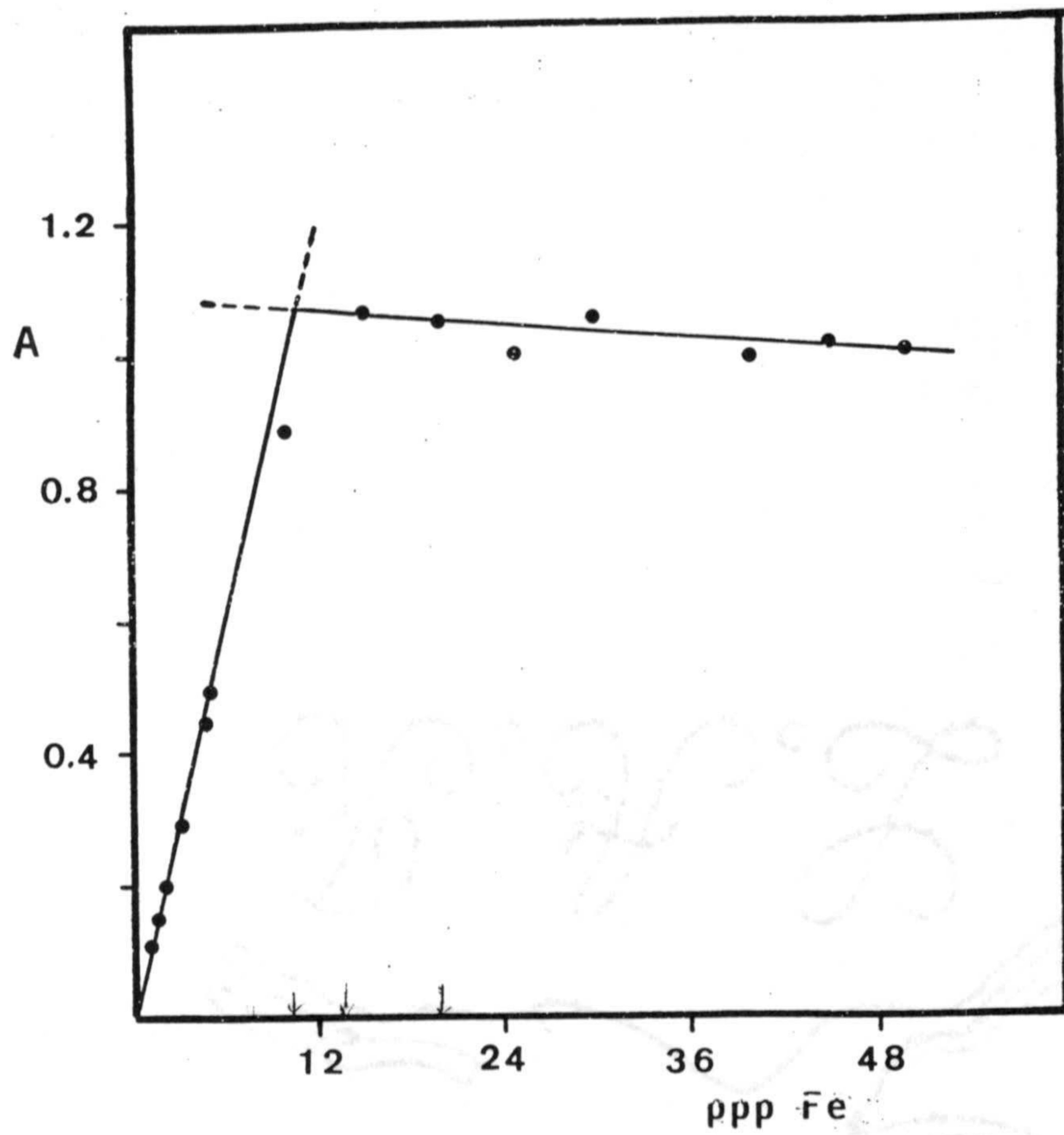


Figura 9.9.- Estequiometría del complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA en Adogén 464- benceno. Método de Yoe-Jones.  
 [3NO<sub>2</sub>BHA] = 1,0 · 10<sup>-2</sup> M; pH = 3,3; λ = 438 nm

### Método de Job

El fundamento teórico de éste método fue expuesto en el capítulo VII de esta memoria.

Se prepararon disoluciones en las que se mantuvo constante la suma  $(3\text{NO}_2\text{BHA}) + (\text{Fe(III)}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$  M operando con disoluciones de  $3\text{NO}_2\text{BHA}$  y de  $\text{Fe(III)}$  de igual concentración inicial ( $4,5 \cdot 10^{-4}$  M). Se extrajeron con disolución bencénica de Adogén 464  $1,0 \cdot 10^{-2}$  M, por agitación automática (agitador en posición 2) durante cinco minutos.

Las absorbancias, medidas frente a un blanco de disolución bencénica de Adogén, se encuentran recogidas en la tabla A-9-7 y se representan en la figura 9.10.

El resultado conduce, al igual que el método anterior, a una estequiometría 4:1, que por otro lado está en desacuerdo con el método del cambio de equilibrio. No obstante, dadas las características del método (163) debemos someter a consideración el resultado obtenido con él, tal como posteriormente se discutirá.



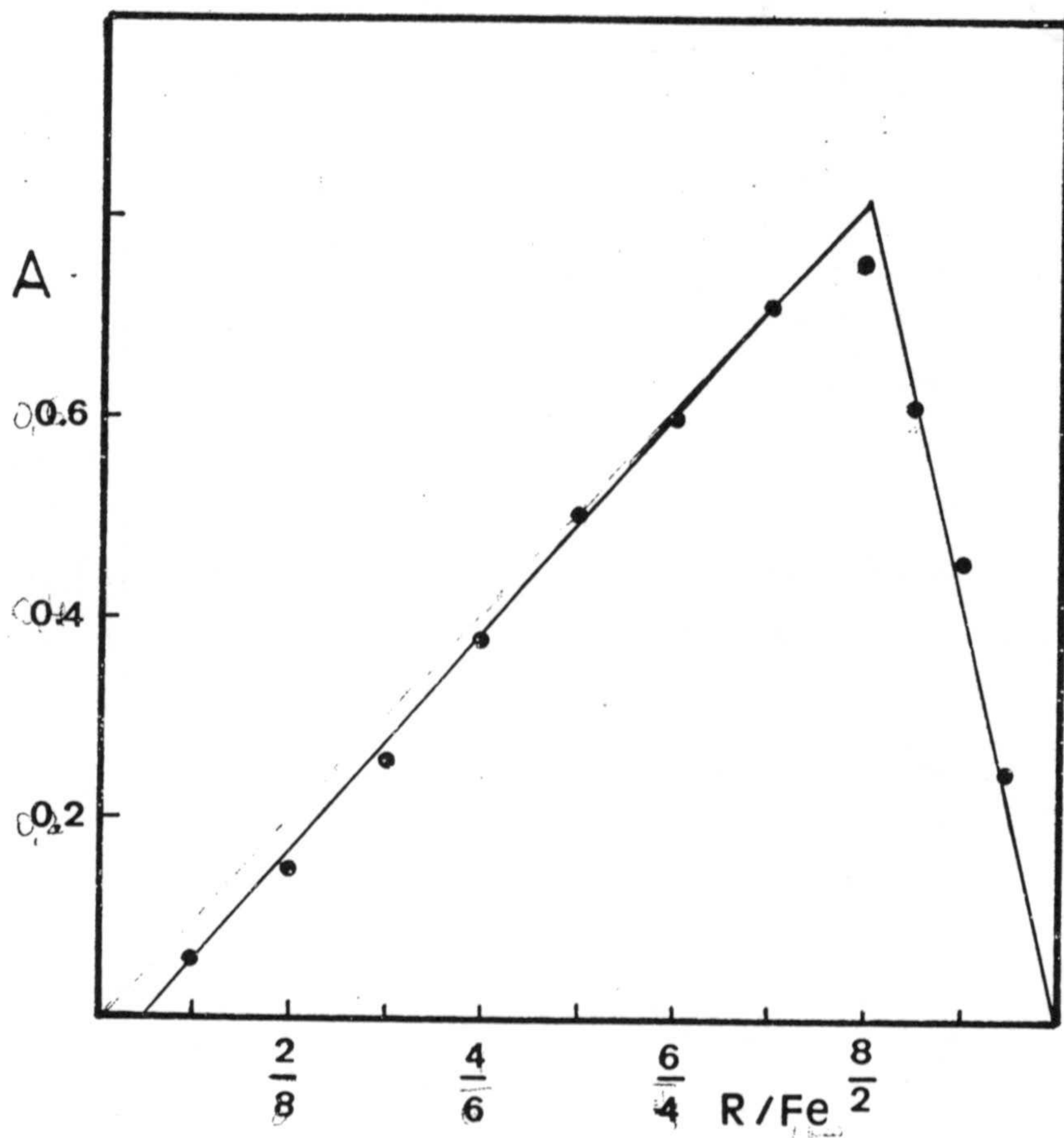


Figura 9.10.- Estequiometría del complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA en Adogén 464-benceno. Método de Job. [3NO<sub>2</sub>BHA] + [Fe(III)] = 1,8.10<sup>-5</sup>M; [NaCl] = 0,1M; pH = 3,3; [Adogén 464] = 1,0.10<sup>-2</sup>M.

9.4.2. Estequiometría de la asociación iónica Fe(III)-  
3NO<sub>2</sub>BHA-Adogén 464 en benceno.

La estequiometría de la asociación iónica ha sido establecida por aplicación de los métodos espectrofotométricos de Yoe-Jones y Asmus.

Método de Yoe-Jones

En esta experiencia se mantuvieron constantes las concentraciones de Fe(III) ( $7,2 \cdot 10^{-5}$  M) y de 3NO<sub>2</sub>BHA ( $7,5 \cdot 10^{-4}$  M), variándose la concentración de disolución bencénica de Adogén 464 entre los límites  $6,0 \cdot 10^{-5}$  M y  $5,0 \cdot 10^{-4}$  M. La razón de fases empleada fue  $V_w/V_o = 2$ .

En la tabla A-9-8 se exponen los resultados y se representan en la figura 9.11.



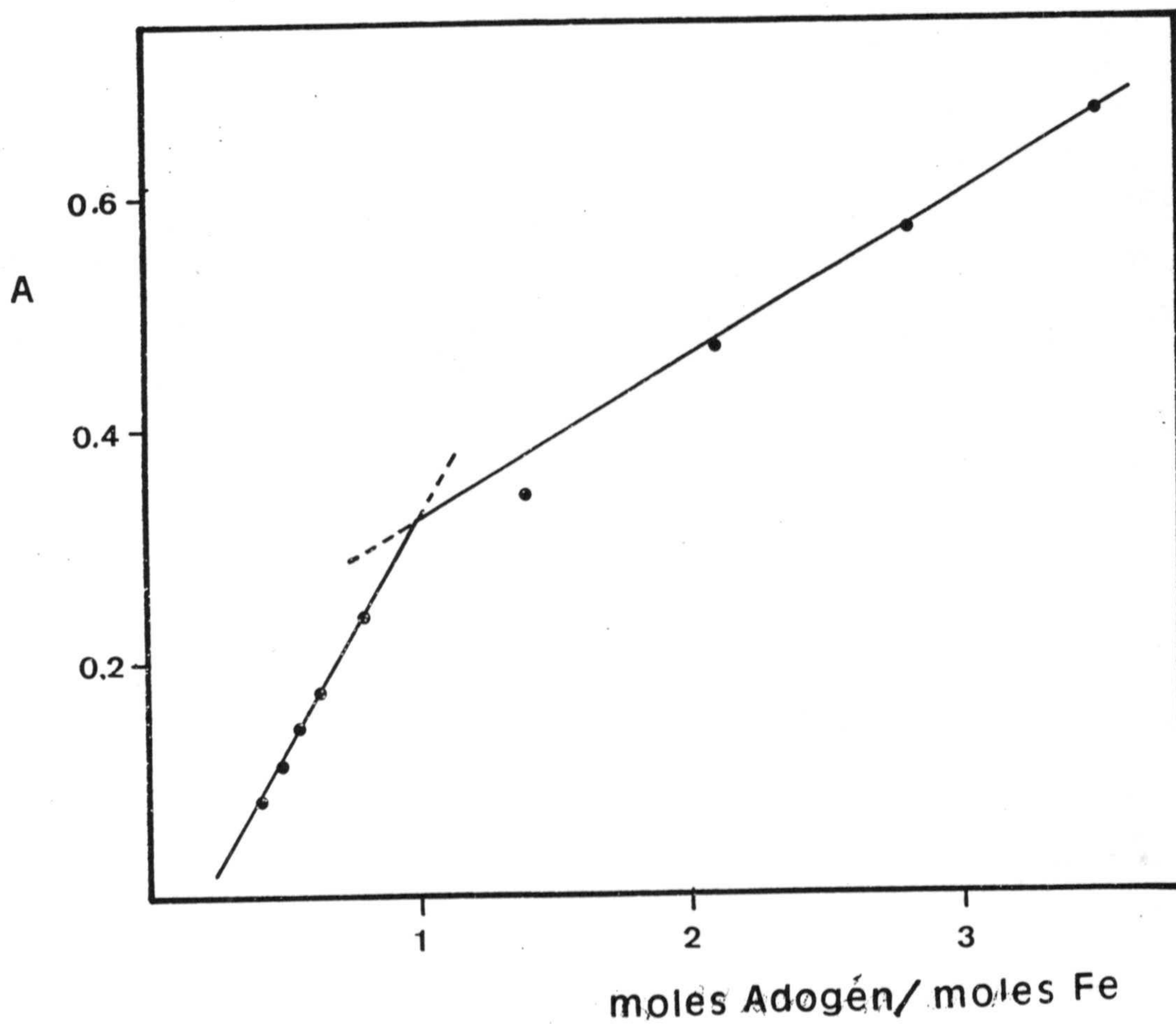


Figura 9.11.- Estequiometría de la asociación iónica  
 $[Fe(III)-3NO_2BHA] : [Adogén\ 464]$  en benceno.  
 Método de Yoe-Jones.  $[Fe(III)] = 7,2 \cdot 10^{-5} M$ ;  
 $[3NO_2BHA] = 7,5 \cdot 10^{-4} M$ ;  $V_w/V_o = 2$ .

### Método de Asmus

Con los mismos datos de la experiencia anterior se puede aplicar este método espectrofotométrico, cuyo fundamento ha sido expuesto anteriormente.

Los datos se reúnen en la tabla A-9-9 y se representan en la Fig. 9.12.

De los resultados obtenidos por ambos métodos podemos proponer una estequiometría para la asociación iónica (complejo):(Adogén) igual a 1:1 lo cual quiere decir que el complejo que se extrae posee una carga negativa.



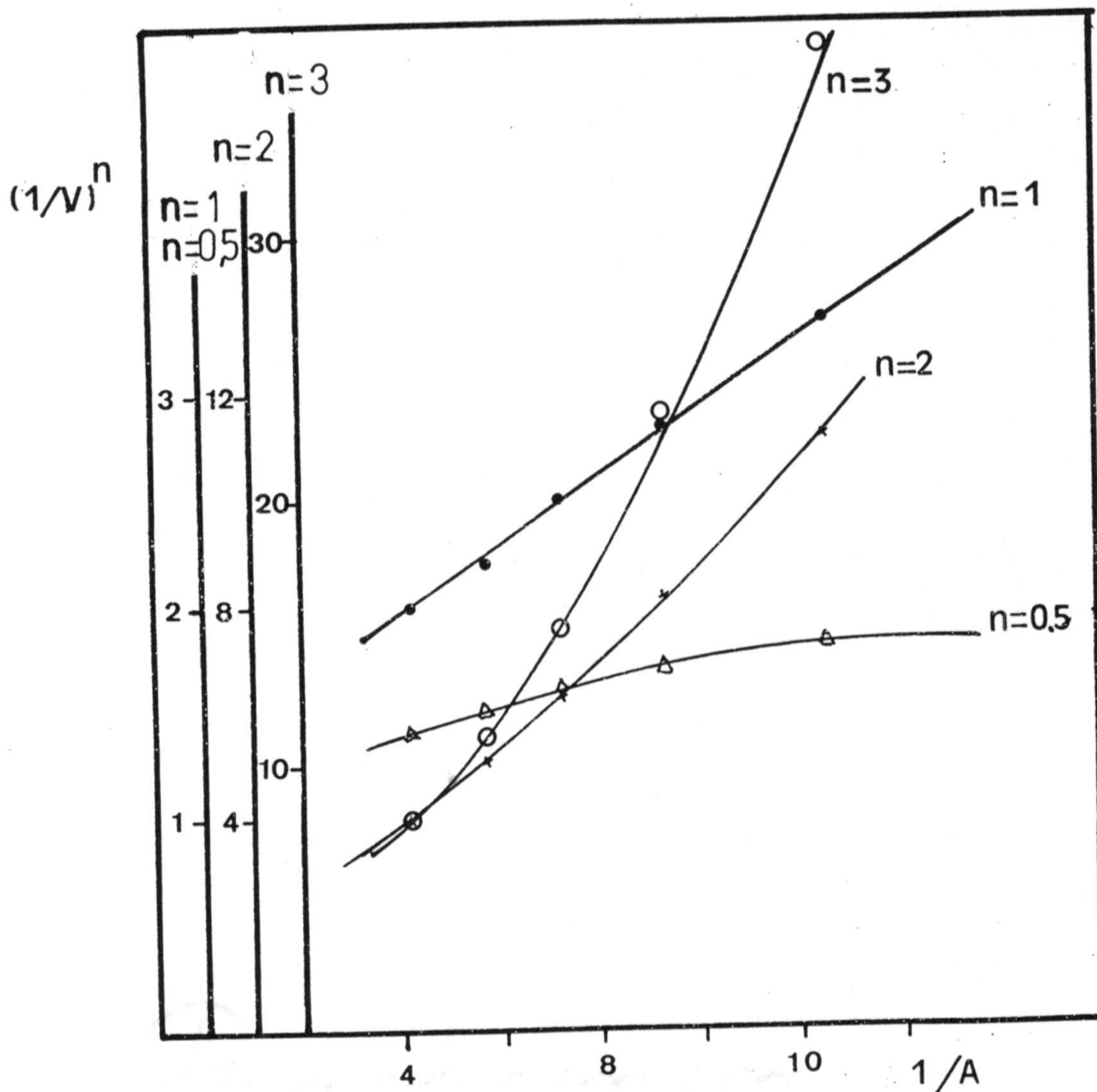
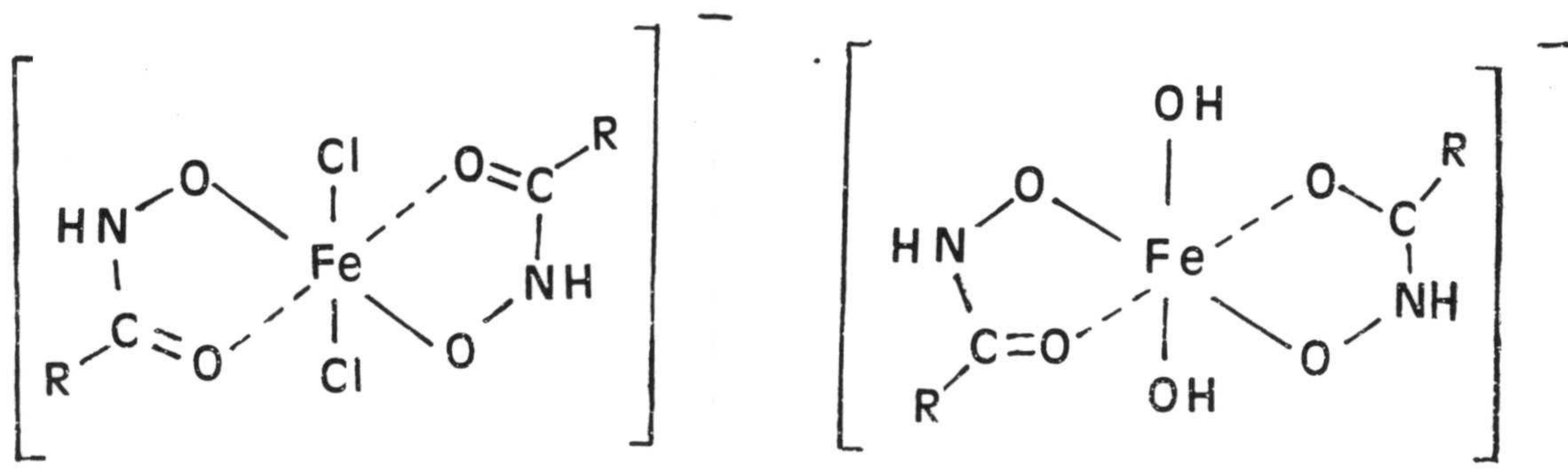


Figura 9.12.- Estequiometría de la asociación iónica  $[Fe(III)-3NO_2BHA] : [Adogén\ 464]$  en benceno. Método de Asmus.  $[Fe(III)] = 7,2 \cdot 10^{-5} M$ ;  $[3NO_2BHA] = 7,5 \cdot 10^{-4} M$ ;  $V_w/V_o = 2$ ;  $pH = 3,3$ ;  $\lambda = 438\ nm$ .

### 9.4.3.- Discusión de la estequiometría.

Teniendo en cuenta que el complejo posee una carga negativa y que el ácido hidroxámico debe actuar en forma ceto, dado el pH del medio, su estructura podría explicarse si se admite la posibilidad de que dos posiciones de coordinación del Fe(III) estén ocupadas por sendos iones  $\text{Cl}^{-1}$  del medio (NaCl y quizás  $\text{Cl}^{-1}$  del Adogén 464), o tal vez por iones  $\text{OH}^{-}$  :



(I)

(II)

De otro modo, una estequiometría 1:2 (C:R) nos conduciría a un complejo catiónico, a menos que el  $3\text{NO}_2\text{BHA}$  actúe en forma enólica, pero esta posibilidad la descartamos por lo que hemos dicho mas arriba y porque además estarían implicados un total de cuatro protones por mol de Fe(III) en el proceso de complejación, lo cual estaría en desacuerdo con los datos experimentales que indican dos hidrogenoiones cedidos.

Con las estructuras (I) y (II) todos los resultados experimentales serían concordantes: el ácido  $3\text{NO}_2\text{BHA}$



actuaría en forma ceto, como ligando bidentado, se cederían dos protones y el complejo poseería una carga negativa. Tendríamos un complejo ternario de estequiometría 1:2:2 (Fe(III):Cl<sup>-</sup> ó OH<sup>-</sup>: 3NO<sub>2</sub>BHA).

Si deseamos confirmar la hipótesis de la participación del cloruro en el complejo (estructura (I)), sería necesario trabajar en un medio ausente de Cl<sup>-</sup>; si es cierta, en ausencia de este ión no se formaría el complejo y el siguiente paso sería la confirmación de la estequiometría respecto al ligando Cl<sup>-</sup>.

Trabajando en las condiciones establecidas como óptimas pero ajustando la fuerza iónica con KNO<sub>3</sub> en lugar de NaCl pudimos comprobar que el complejo se forma y es extraíble en Adogén 464 mostrando el mismo espectro que cuando el medio acuoso es 0,1M en NaCl (fig. A-9.1).

Ante la posibilidad de participación del Cl<sup>-</sup> de la resina se procedió a transformar ésta en ciclo NO<sub>3</sub>, por agitación vigorosa de 200 ml de la misma 10<sup>-2</sup>M en benceno con sucesivas fracciones de 100 ml. de disolución acuosa saturada de NaNO<sub>3</sub>, hasta que la disolución acuosa dió negativa la reacción de Cl<sup>-</sup>.

Nuevamente trabajando en las condiciones óptimas pero con fuerza iónica 0,1 M en KNO<sub>3</sub> y resina en ciclo NO<sub>3</sub> pudimos comprobar que se forma el complejo y éste es extraíble a la fase orgánica, mostrando el mismo espectro que en presencia de cloruros (fig. A-1). Esto nos lleva a rechazar la estructura (I) y considerar la (II) como posible y que proponemos, por tanto, para el complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA, aunque la confirmación de ésta sería objeto de posteriores estudios mediante técnicas adecuadas, estudios en los cuales no vamos a entrar en el presente trabajo.



actuaría en forma ceto, como ligando bidentado, se cederían dos protones y el complejo poseería una carga negativa. Tendríamos un complejo ternario de estequiometría 1:2:2 (Fe(III):Cl<sup>-</sup> ó OH<sup>-</sup>: 3NO<sub>2</sub>BHA).

Si deseamos confirmar la hipótesis de la participación del cloruro en el complejo (estructura (I)), sería necesario trabajar en un medio ausente de Cl<sup>-</sup>; si es cierta, en ausencia de este ión no se formaría el complejo y el siguiente paso sería la confirmación de la estequiometría respecto al ligando Cl<sup>-</sup>.

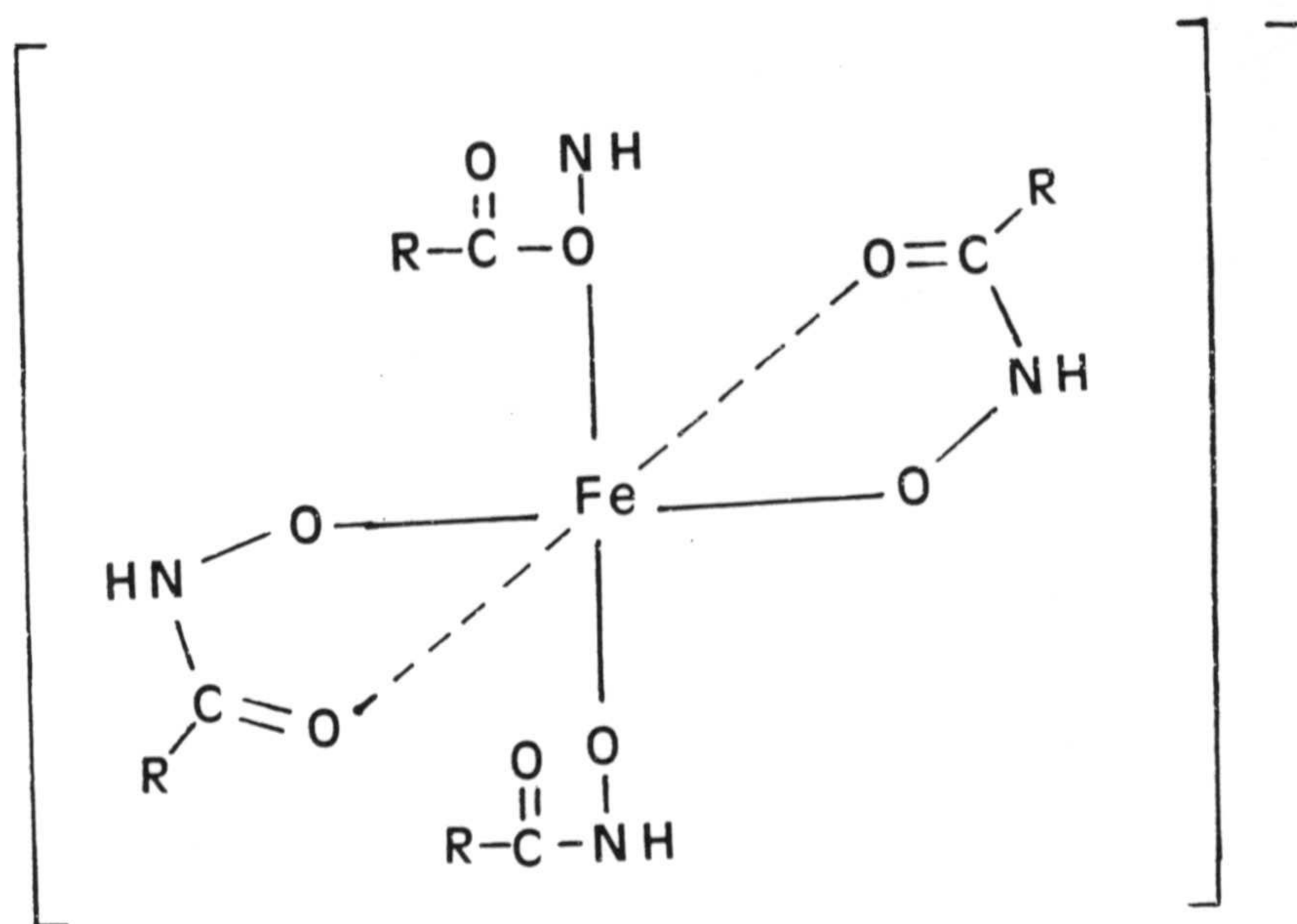
Trabajando en las condiciones establecidas como óptimas pero ajustando la fuerza iónica con KNO<sub>3</sub> en lugar de NaCl pudimos comprobar que el complejo se forma y es extraíble en Adogén 464 mostrando el mismo espectro que cuando el medio acuoso es 0,1M en NaCl (fig. A-9.1).

Ante la posibilidad de participación del Cl<sup>-</sup> de la resina se procedió a transformar ésta en ciclo nitrato, por agitación vigorosa de 200 ml de la misma 10<sup>-2</sup>M en benceno con sucesivas fracciones de 100 ml. de disolución acuosa saturada de NaNO<sub>3</sub>, hasta que la disolución acuosa dió negativa la reacción de Cl<sup>-</sup>.

Nuevamente trabajando en las condiciones óptimas pero con fuerza iónica 0,1 M en KNO<sub>3</sub> y resina en ciclo NO<sub>3</sub> pudimos comprobar que se forma el complejo y éste es extraíble a la fase orgánica, mostrando el mismo espectro que en presencia de cloruros (fig. A-1). Esto nos lleva a rechazar la estructura (I) y considerar la (II) como posible y que proponemos, por tanto, para el complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA, aunque la confirmación de ésta sería objeto de posteriores estudios mediante técnicas adecuadas, estudios en los cuales no vamos a entrar en el presente trabajo.



Por lo que respecta a la estequiometría 1:4 (C:R) obtenida con los métodos de la razón molar y de Job, hemos de decir (aparte de recordar las consideraciones anteriormente hechas sobre el primero y que el segundo hay que considerarlo con reservas), que el valor obtenido es realmente elevado y resulta difícil asignar una estructura que sea coherente con los resultados expuestos. Efectivamente, podría considerarse la posibilidad de que dos moléculas actuasen como ligandos bidentados y las otras dos como monodentados, según se indica en el siguiente esquema:

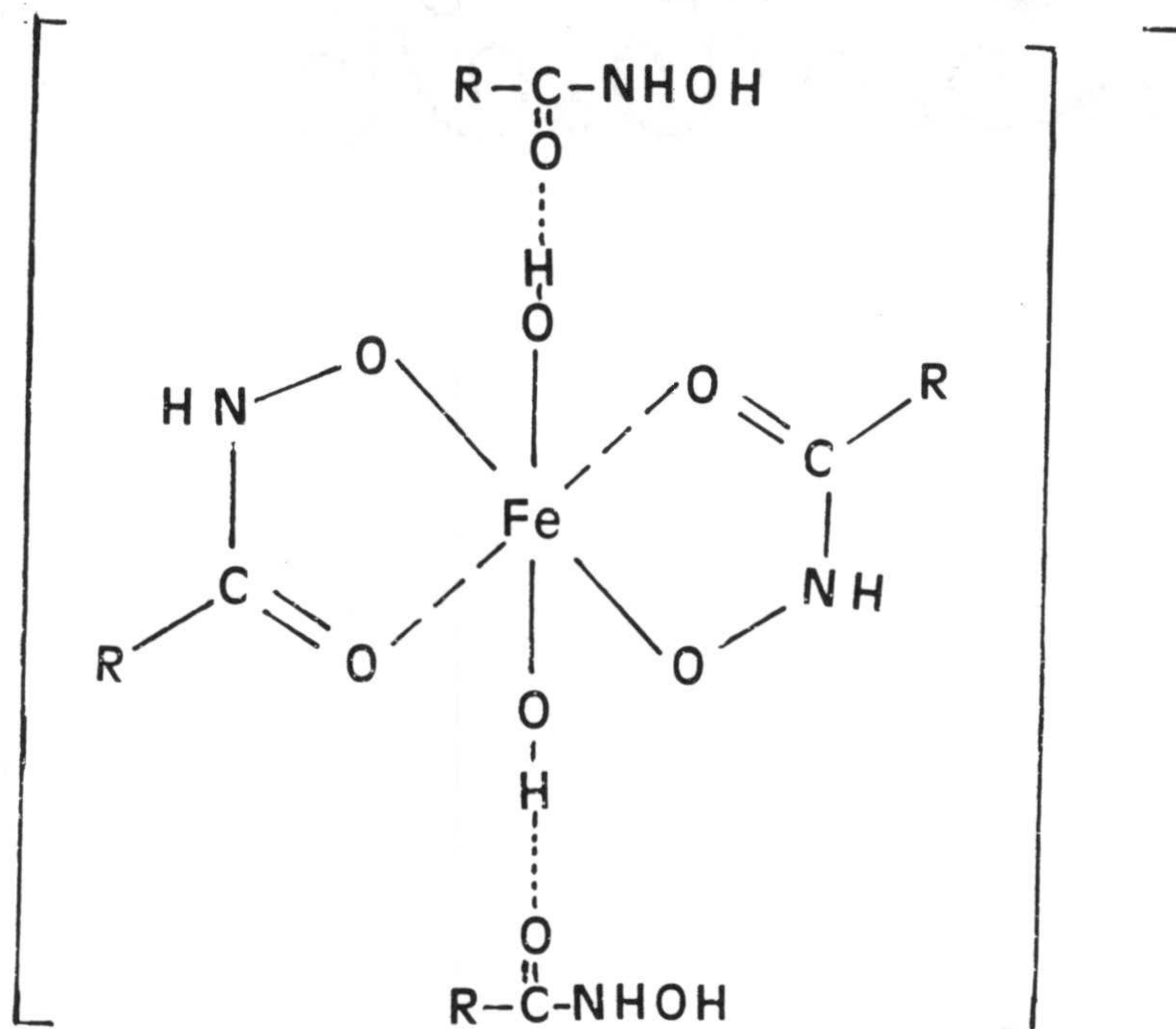


Esta estructura, no descrita en bibliografía para los complejos que forma el Fe(III) con ácidos hidroxámicos y que comporta una forma de actuación del hidroxámico poco frecuente, estaría en desacuerdo con los resultados experimentales pues implicaría un total de cuatro hidrogenoiones cedidos en la complejación.

No obstante cabe decir que algunos autores (170) han encontrado recientemente para complejos Fe(III)-ácido

hidroxámico estequiometrías altas, a las que en principio no encuentran una explicación satisfactoria.

Por último, en un intento de asignar una estructura 1:4 concordante con los datos experimentales, cabría pensar, aunque tampoco hemos encontrado bibliografía algo similar, en la estructura siguiente:



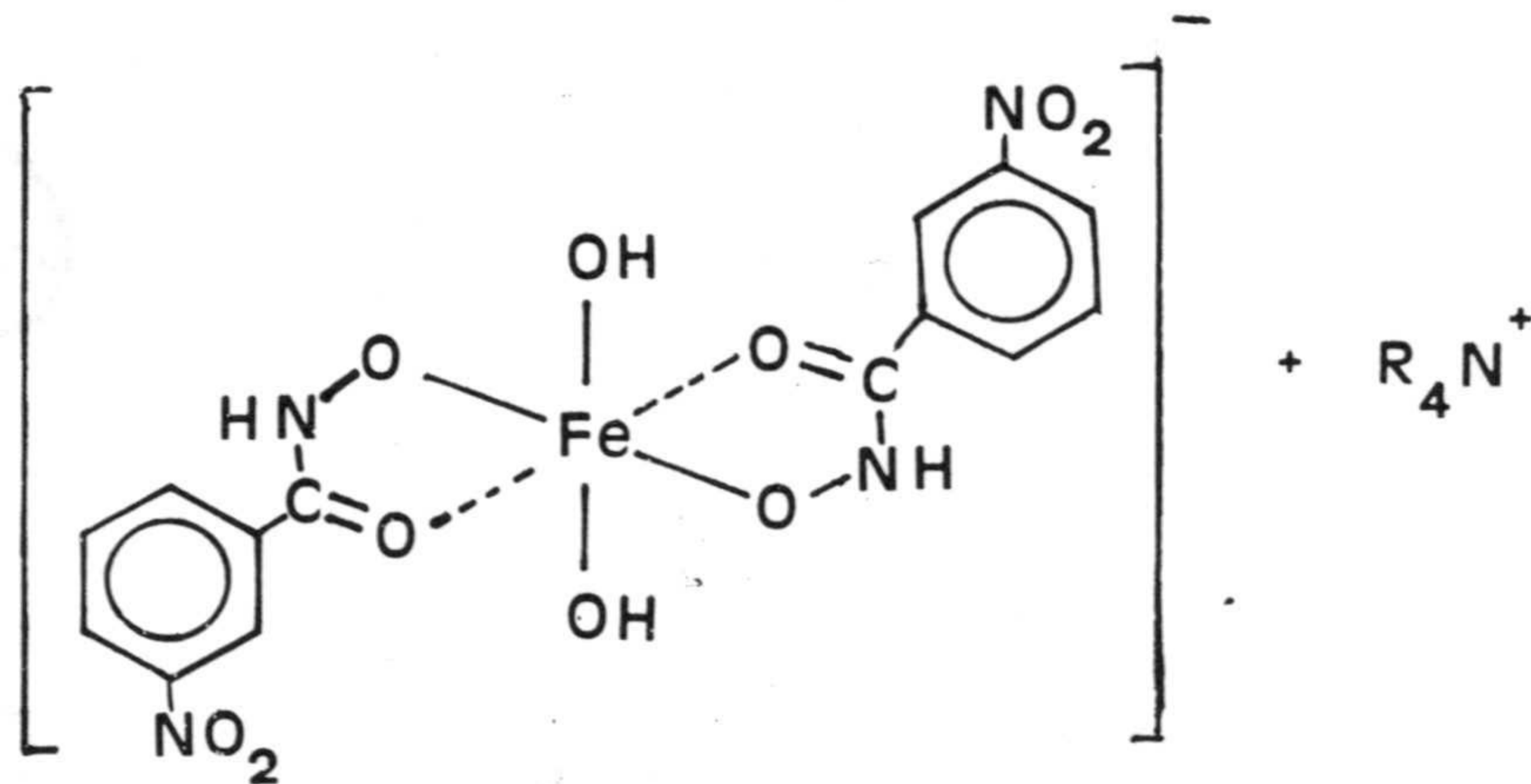
en la cual dos moléculas de  $3\text{NO}_2\text{BHA}$  se encuentran unidas por enlace de hidrógeno al oxígeno de los grupos OH de la estructura (II).

Nos inclinamos mas por la posibilidad de la estructura (II). No hay que olvidar que la química del Fe(III) está dominada por su alta acidez y, consecuentemente, la hidrólisis en solución acuosa ha constituido tópico de mucha investigación (171).

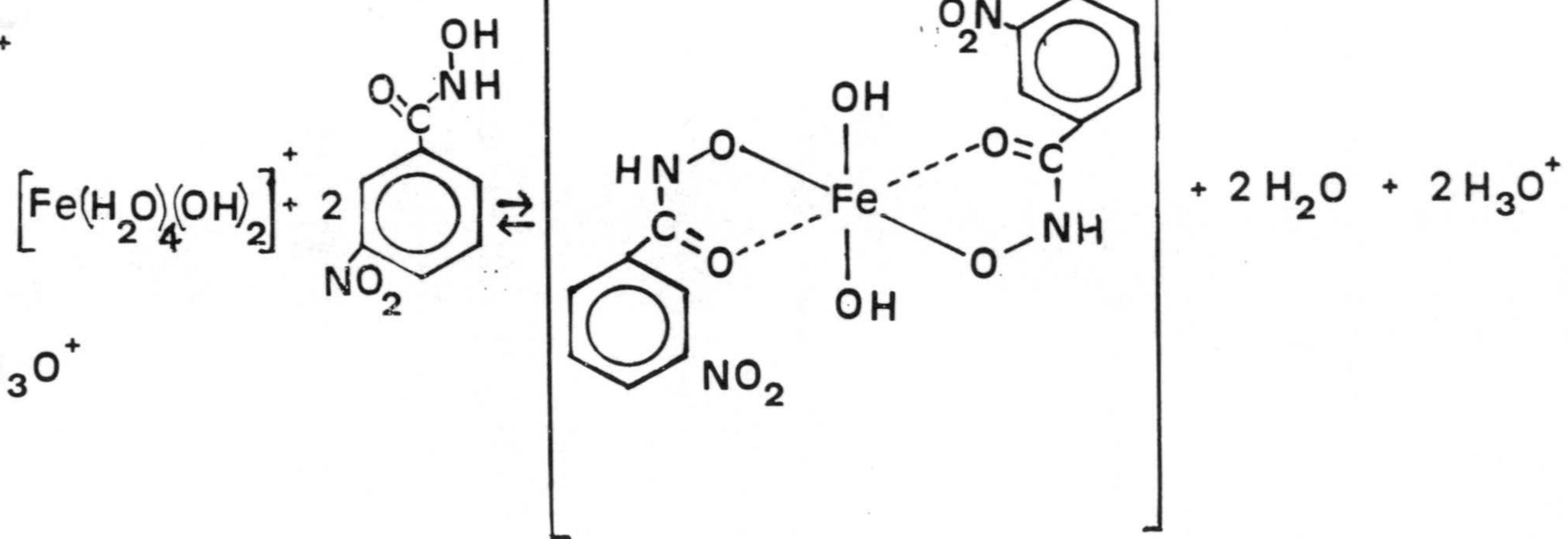
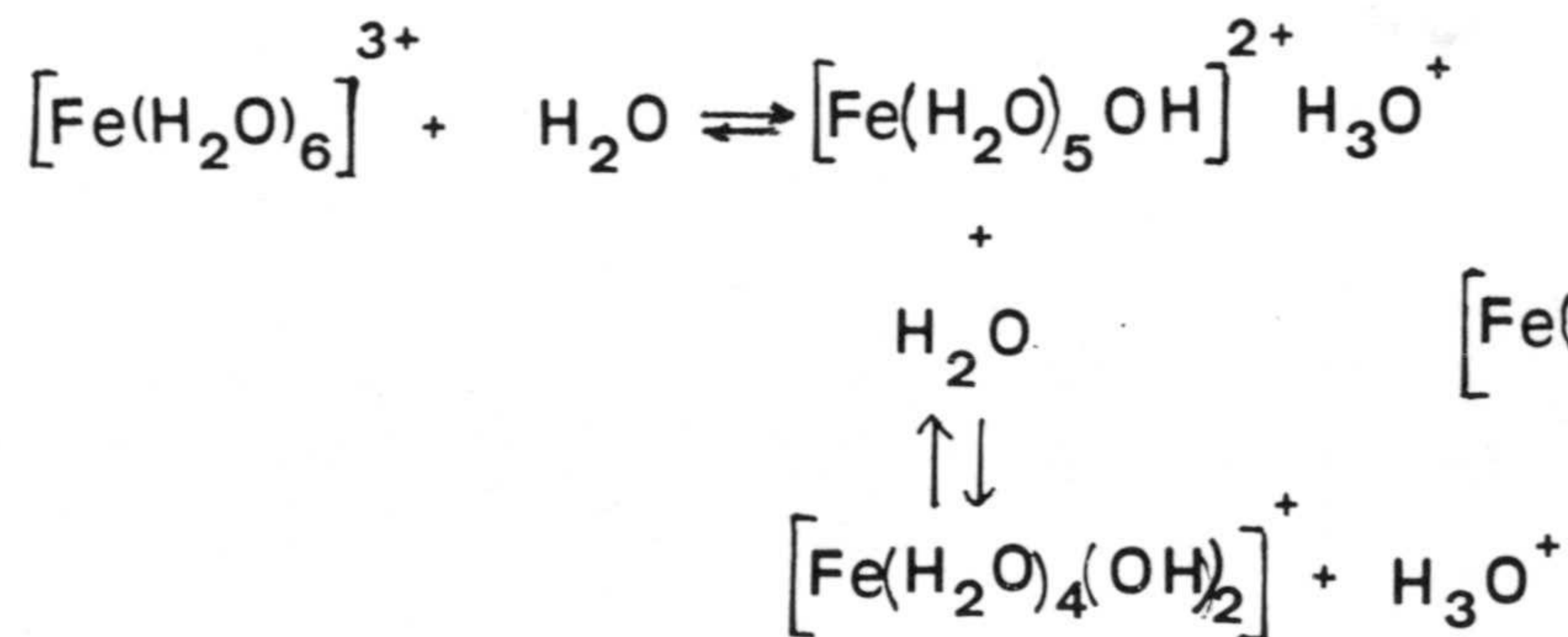
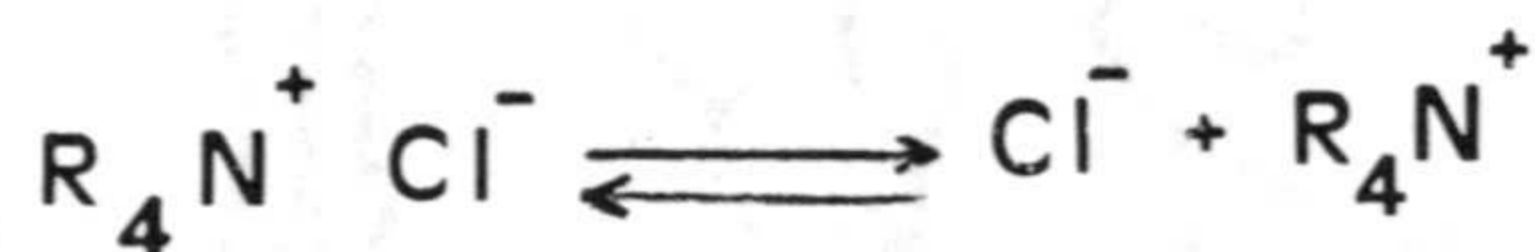
Admitiendo esta estructura, el proceso de complejación-extracción podría esquematizarse como se indica a continuación:



FASE ORGANICA



FASE ACUOSA



A raíz de estos resultados hemos pensado que sería interesante proceder al estudio de la estequiometría del complejo  $\text{Fe(III)-3NO}_2\text{BHA}$ :

a) En disolución acuosa y al mismo pH de trabajo, condiciones en las que diversos autores, como anteriormente hemos dicho, han encontrado una estequiometría 1:2 (C:R) con ácidos hidroxámicos, tales como el benzohidroxámico.

b) Extraído en alcohol isoamílico, al mismo valor de pH. Los disolventes oxigenados tales como alcoholes y ésteres extraen un complejo coloreado entre pH 2 y 9, que según Howsmon (172) es el 1:3.

#### 9.4.4. Estequiometría del complejo $\text{Fe(III)-3NO}_2\text{BHA}$ en disolución acuosa a pH = 3,3.

Previo al estudio de la estequiometría se registró el espectro del complejo en disolución acuosa a pH = 3,3 y en las condiciones indicadas en la fig. A-3 (Apendice). La disolución acuosa posee color rojo-naranja con  $\lambda_{\text{max}} = 480$  nm.

#### Método de Yoe-Jones.

La estequiometría del complejo en estudio se ha obtenido por aplicación del método espectrofotométrico de Yoe-Jones. Se efectuaron, como es habitual, dos experiencias: en la primera, se trabajó con una concentración de Fe(III) constante ( $1,8 \cdot 10^{-4}$  M), con fuerza iónica constante (0,1 M en  $\text{KNO}_3$ ), a pH = 3,3, obtenido por adición de disolución reguladora  $\text{HAc}/\text{Ac}^-$  y variando la concentración de  $3\text{NO}_2\text{BHA}$  entre  $5,0 \cdot 10^{-4}$  M y  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; en la segunda experiencia se mantuvo constante la concentración de  $3\text{NO}_2\text{BHA}$  ( $1,0 \cdot 10^{-3}$  M) y se varió la de Fe(III) desde



$1,8 \cdot 10^{-5} \text{M}$  a  $1,6 \cdot 10^{-3} \text{M}$ . El resto de las condiciones operatorias fue igual a la anterior experiencia.

Los resultados obtenidos se recogen en las tablas A-9-12 y A-9-13 y se han representado en las figuras 9-14 y 9-15.

La primera figura sugiere que el complejo  $\text{Fe(III)}-3\text{NO}_2\text{BHA}$  en disolución acuosa tiene escasa estabilidad, dado que ni siquiera a razones molares R/C de 14 llegan a hacerse constantes los valores de absorbancia, hecho que ya conocíamos por la experiencia del apartado 9.2.3. De ahí que los datos no conduzcan a un resultado fiable y apunten hacia una estequiometría 1:5 (C:R). Esta experiencia, pues, no nos permite establecer la estequiometría, al contrario de lo encontrado por otros autores (33) para el complejo  $\text{Fe(III)}$ -ácido benzohidroxámico a  $\text{pH} = 3,5$ .

La figura 9.14, en cambio, sugiere una estequiometría (C:R) 1:2, que coincide con la obtenida por el método del cambio de equilibrio ( ver apartado 9.3.1).

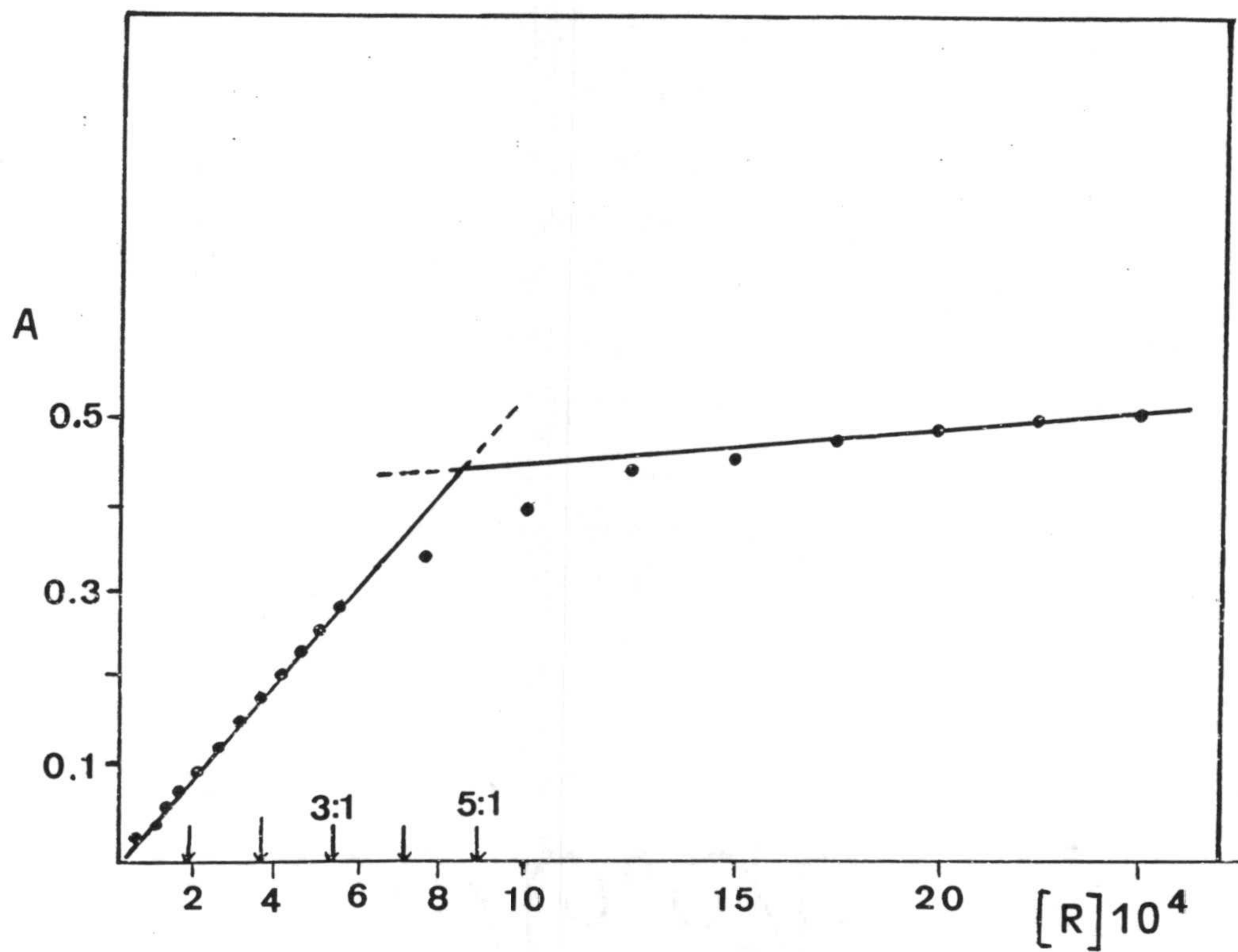


Figura 9.13.- Estequiometría del complejo  $\text{Fe(III)}-3\text{NO}_2\text{BHA}$  en disolución acuosa. Método de Yoe-Jones.  
 $[\text{Fe(III)}] = \text{cte} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 3,3$ ;  $\lambda = 480 \text{ nm}$ .



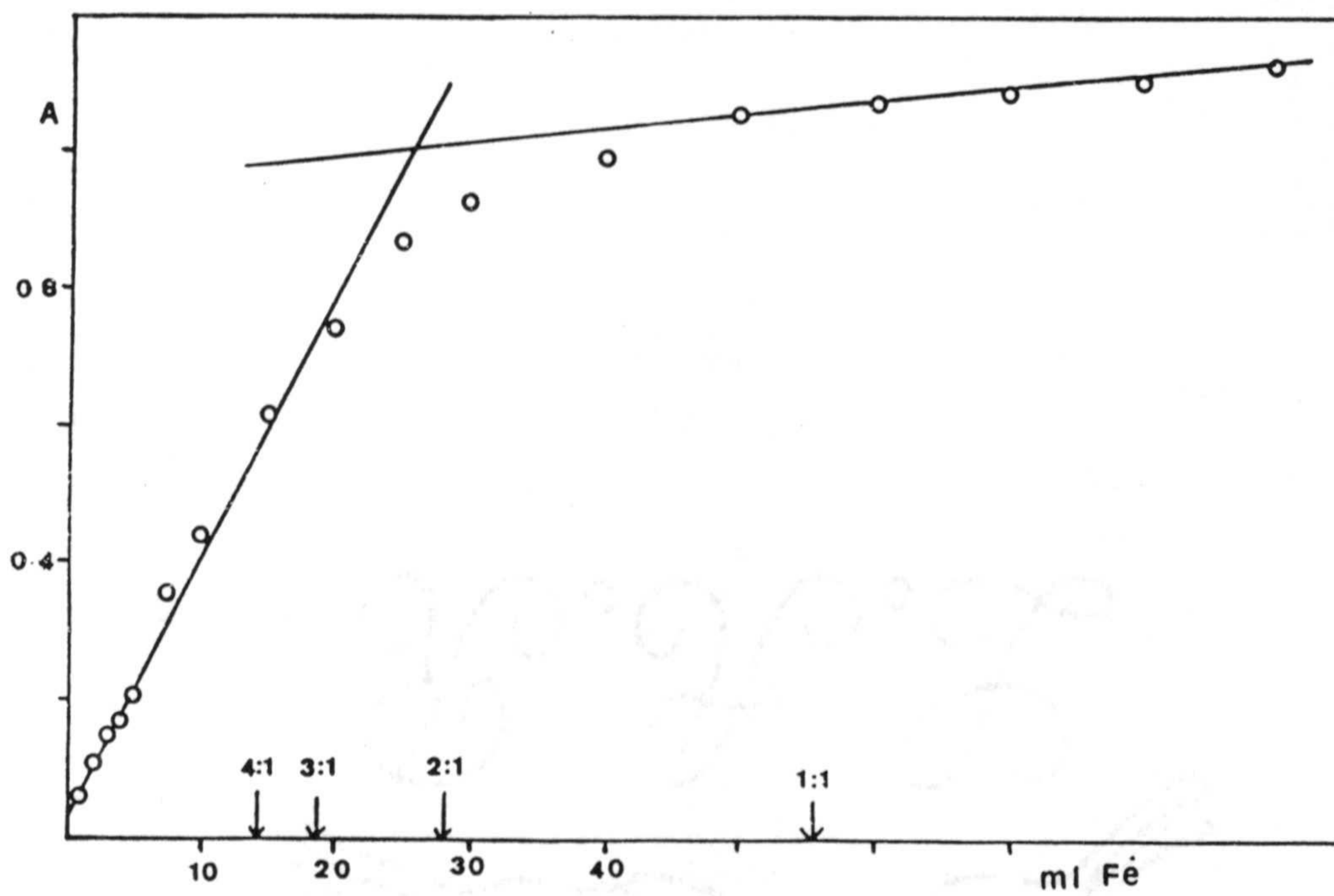


Figura 9.14.- Estequiometría del complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA en disolución acuosa. Método de Yoe-Jones.  $[3\text{NO}_2\text{BHA}] = \text{cte} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ M}$ .

9.4.5. Estequiometría del complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA extraído en alcohol isoamílico a pH = 3,3.

En un estudio previo se estableció el espectro del complejo en alcohol isoamílico por extracción de una disolución acuosa a pH = 3,3 y en las condiciones indicadas en la fig. A-2 (Apendice). La fase orgánica muestra color naranja, con  $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$ .

Se estableció la estequiometría por aplicación del método espectrofotométrico de Yoe-Jones al extracto orgánico.

Método de Yoe-Jones.

Se hicieron dos experiencias: en la primera, operando con un volumen final de fase acuosa de 10 ml, se mantuvo constante la concentración de Fe(III) ( $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) y se varió la concentración de 3NO<sub>2</sub>BHA entre  $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  y  $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ; en la segunda se mantuvo constante la concentración de 3NO<sub>2</sub>BHA ( $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ), variándose la de Fe(III) entre  $3,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  y  $7,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

En ambos casos las disoluciones eran 0,1 M en KNO<sub>3</sub> y contenían 4 ml de disolución reguladora HAc/Ac<sup>-</sup> de pH = 3,3. El volumen de fase acuosa fue también 10 ml y en ambas experiencias se emplearon 10 ml de alcohol isoamílico en la extracción.

Los resultados obtenidos, que se exponen en las tablas A-9-12 y A-9-13 y se representan en las figuras 9-16 y 9-17 indican la existencia de dos complejos de estequiometrías 4:1 y 2:1 (R:C). Así pues, a diferencia de lo encontrado por Brandt con alcohol isoamílico como extractante, no se extrae el complejo 1:3 y si se forma, además del 1:2 el 1:4.



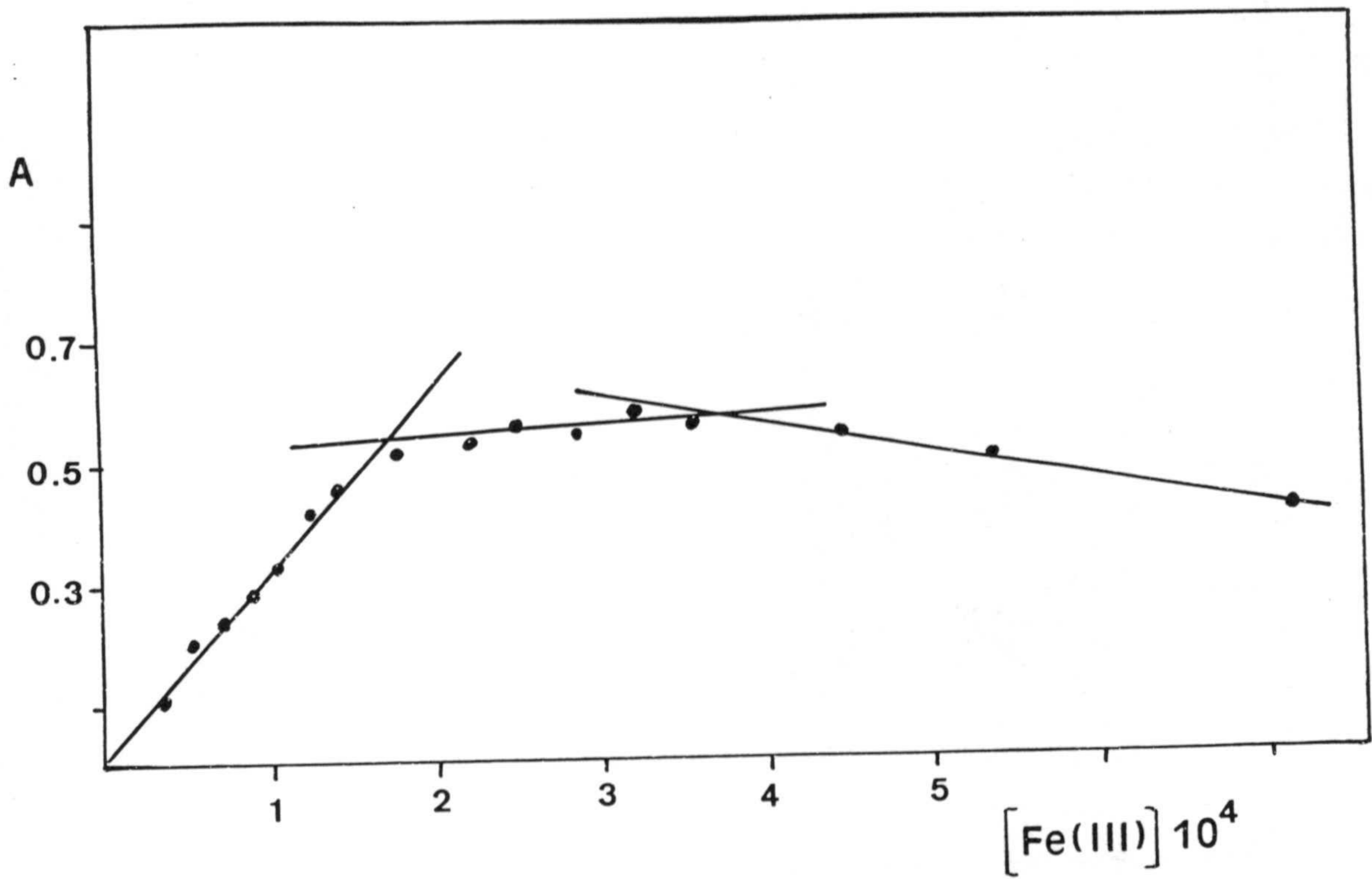


Figura 9.15.- Estequiometría del complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA extraído en alcohol isoamílico. [Fe(III)] = cte = 2,7 · 10<sup>-4</sup> M; [KNO<sub>3</sub>] = 0,1 M; pH = 3,3.

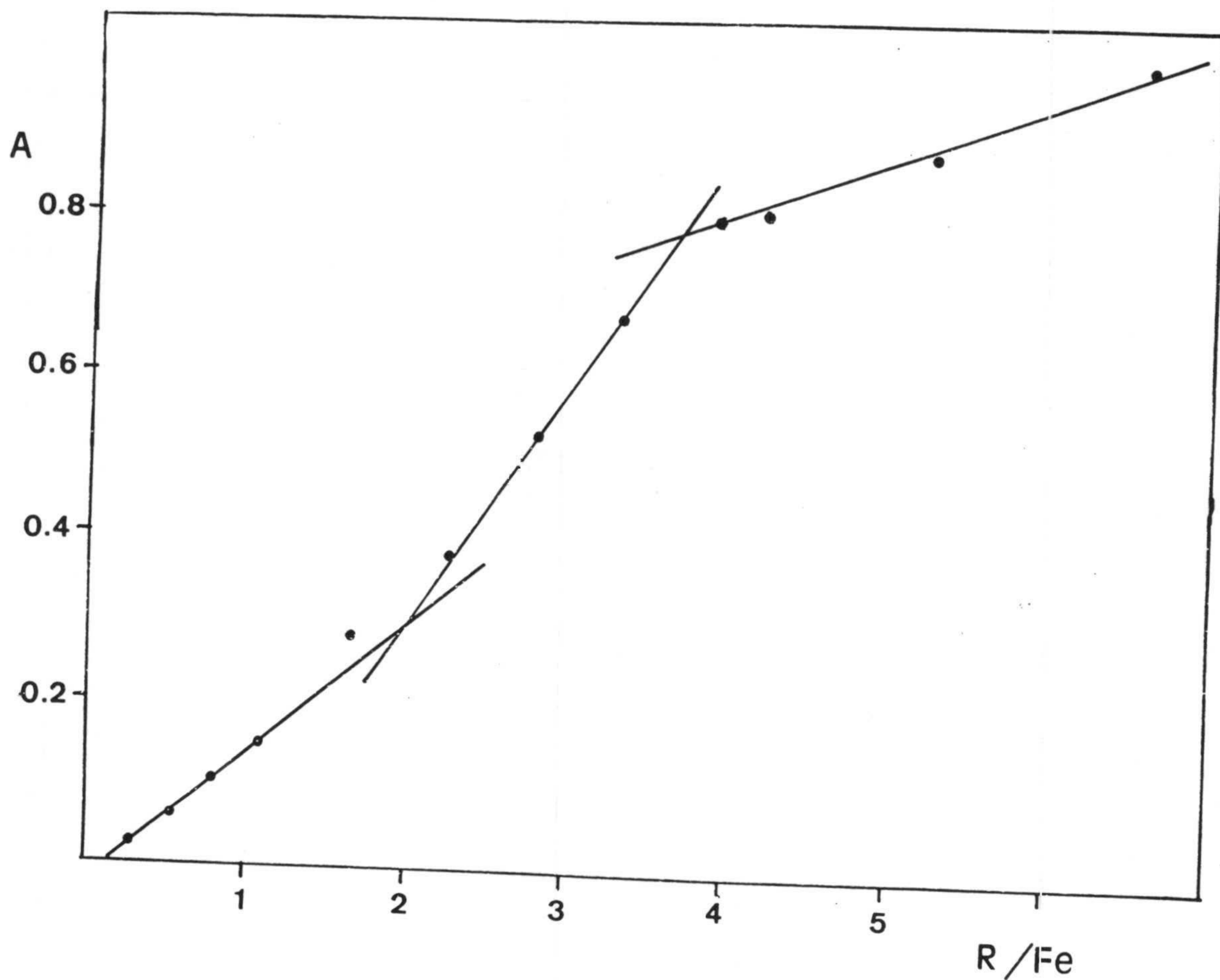
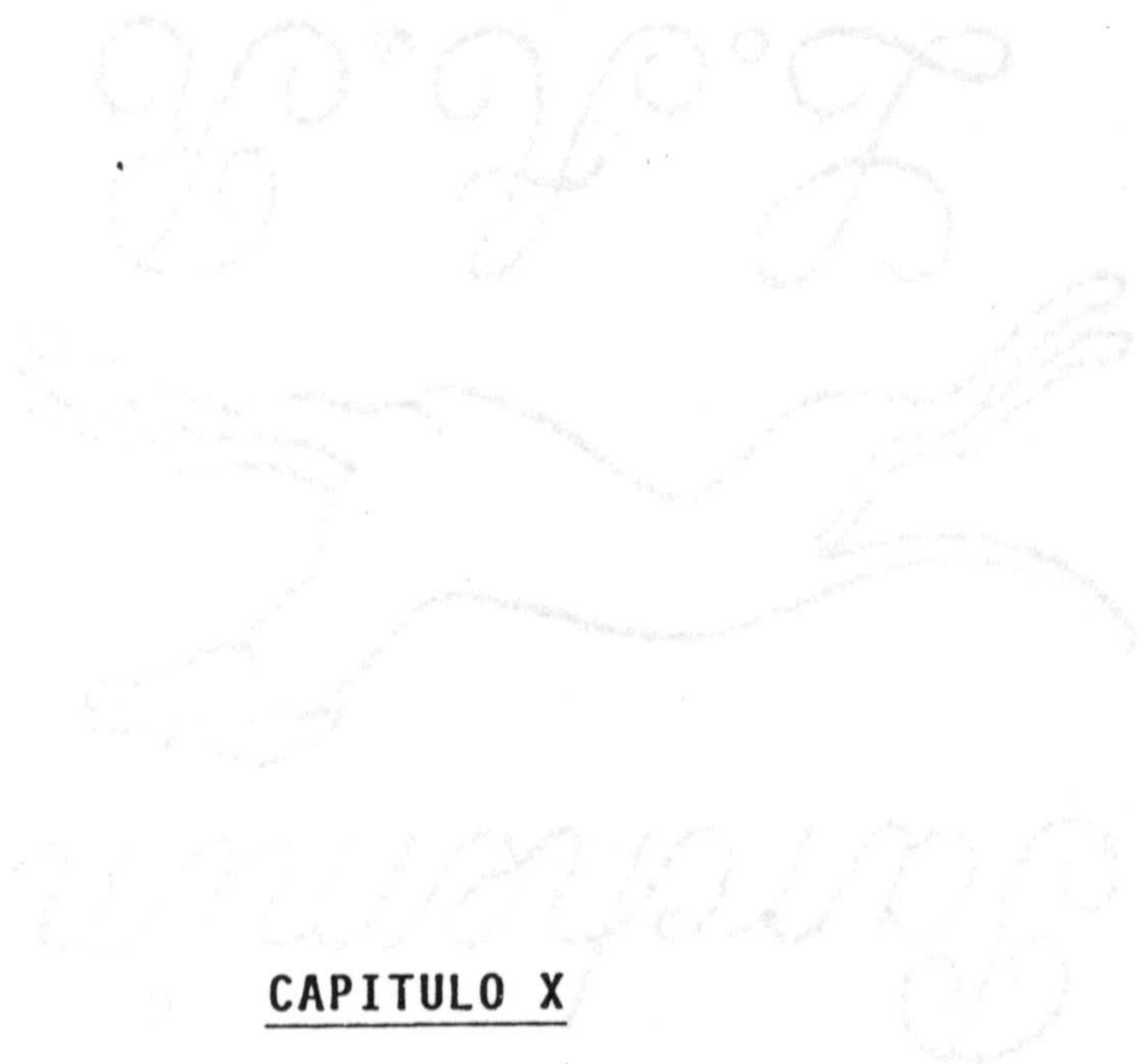


Figura 9.16.- Estequiometría del complejo  $\text{Fe(III)-3NO}_2\text{BHA}$  extraído en alcohol isoamílico.  $[\text{3NO}_2\text{BHA}] = \text{cte} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 3,3$ .





CAPITULO X

DETERMINACION EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICA  
DE Fe(III) CON 3NO<sub>2</sub> BHA

## 10. DETERMINACION EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICA DE Fe(III) CON 3NO<sub>2</sub> BHA.

Una vez realizado el estudio extracto-espectrofotométrico del sistema Fe(III)-3NO<sub>2</sub> BHA-Adogén 464 en benceno y optimizadas las variables que influyen en la absorbancia del mismo, se procedió a realizar las experiencias dirigidas al establecimiento de un nuevo método extracto-espectrofotométrico de Fe(III) basado en la reacción de este catión con el 3NO<sub>2</sub> BHA a pH= 3,3, extracción con disolución bencénica de Adogén 464 y medida de la absorbancia de la fase orgánica.

A continuación se describen dichas experiencias y como consecuencia de las mismas se propone el nuevo método referido

### 10.1. CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Se estudió el cumplimiento de esta ley operando en las condiciones fijadas como óptimas sobre disoluciones con diversa concentración de Fe(III) .

La ley se estableció para dos razones de fases:  $V_w/V_o = 2$  y  $V_w/V_o = 5$ . (Tablas A-10-1 y A-10-2). En ambos casos se aprecia un excelente cumplimiento de la ley de Lambert-Beer: entre 0,5 y 5 ppm para  $V_w/V_o = 2$  (Figura 10.1) y entre 0,2 y 2,4 ppm para  $V_w/V_o = 5$  (Figura 10.2).

Las rectas se han ajustado por mínimos cuadrados y los resultados se recogen en la tabla siguiente:



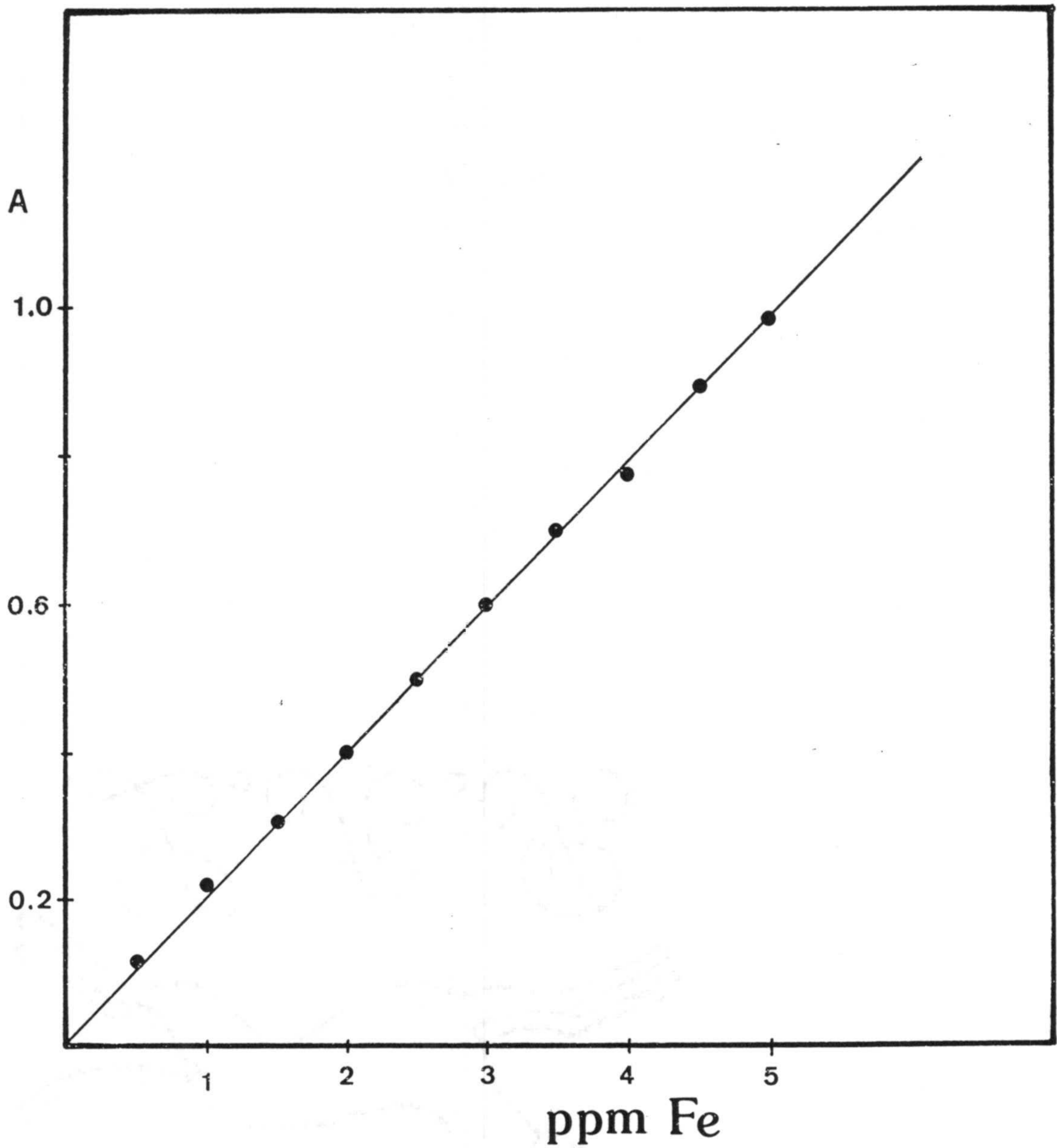


Figura 10.1.- Cumplimiento de la ley de Beer de la asociación iónica. Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA-Adogén 464 en benceno. [3NO<sub>2</sub>BHA] = 7,5 · 10<sup>-4</sup> M; [NaCl] = 0,1 M; [Adogén 464] = 5 · 10<sup>-3</sup> M; pH = 3,3; λ = 438 nm; V<sub>w</sub>/V<sub>o</sub> = 2.

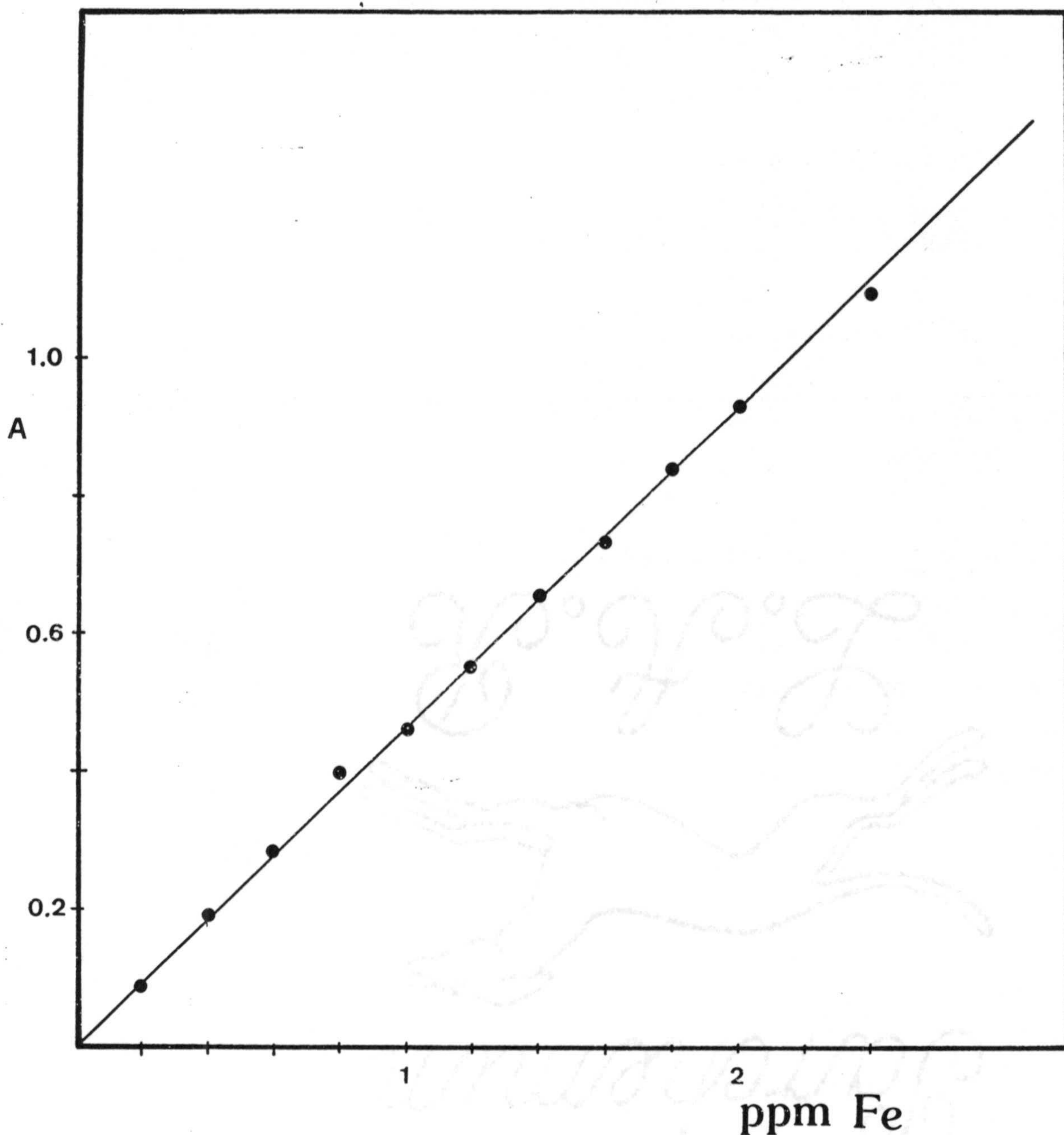


Figura 10.2.- Cumplimiento de la ley de Beer de la asociación iónica  $\text{Fe(III)}\text{-}3\text{NO}_2\text{BHA-Adogén 464}$  en benceno.  $[\text{3NO}_2\text{BHA}] = 3,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ;  $[\text{NaCl}] = 0,1\text{M}$ ;  $[\text{Adogén 464}] = 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ;  $\text{pH} = 3,3$ ;  $\lambda = 438\text{ nm}$ ;  $V_w/V_o = 5$ .



$V_w/V_o = 5$	$V_w/V_o = 2$
$A = 0,0119 + 0,4540 x$	$A = 0,0221 + 0,1911 x$
$x = \text{ppm Fe(III)}$	$x = \text{ppm Fe(III)}$
Coef. correlación = 0,9993	0,9997

Cálculo de la absorptividad molar.

A partir de los datos obtenidos en el estudio de la ley de Lambert-Beer, se han calculado los valores de la absorptividad molar aparente a la longitud de onda de 438 nm para las dos razones de fase utilizadas. Estos valores son: 11160 L. mol<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup> (V<sub>w</sub>/V<sub>o</sub> = 2) y 26320 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> (V<sub>w</sub>/V<sub>o</sub> = 5).

Indice de Sandell.

$$S = \frac{\text{Peso atómico}}{\epsilon} = 2,12 \cdot 10^{-3} \mu\text{g/cm}^2$$

$$(\epsilon = 26320 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$$

Zona de mínimo error. Representación de Ringbom.

La zona de mínimo error espectrofotométrico se obtuvo con ayuda de la representación gráfica de Ringbom, Figuras 10.3 y 10.4 (Tablas A-10.3 y A-10.4). La zona de mínimo error está comprendida entre 0,5 y 1,4 ppm de Fe(III) para una razón de fases  $V_w/V_o = 5$  y entre 1,0 y 4,0 ppm para la razón  $V_w/V_o = 2$ . El error relativo calculado según la expresión de Ringbom:

$$Er = \frac{2,303 \log C_1/C_2}{\Delta T (\%)} \cdot 100$$

es del 2,9 % y 3,04 %, respectivamente, para las razones molares 5 y 2



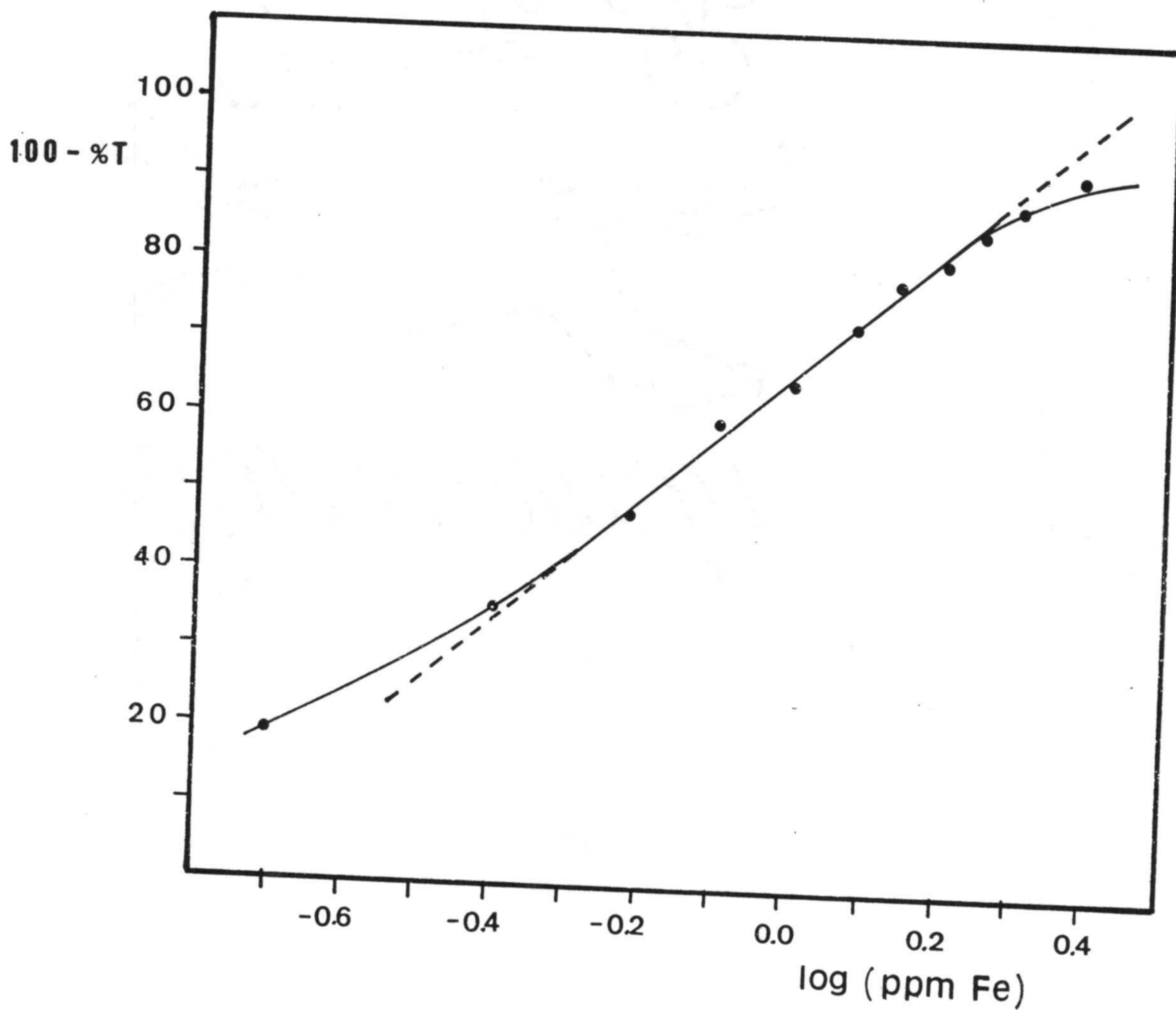


Figura 10.3.- Asociación iónica Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA-Adogén 464 en benceno. Representación de Ringbom.  $\lambda = 438$  nm;  $V_w/V_0 = 5$ .

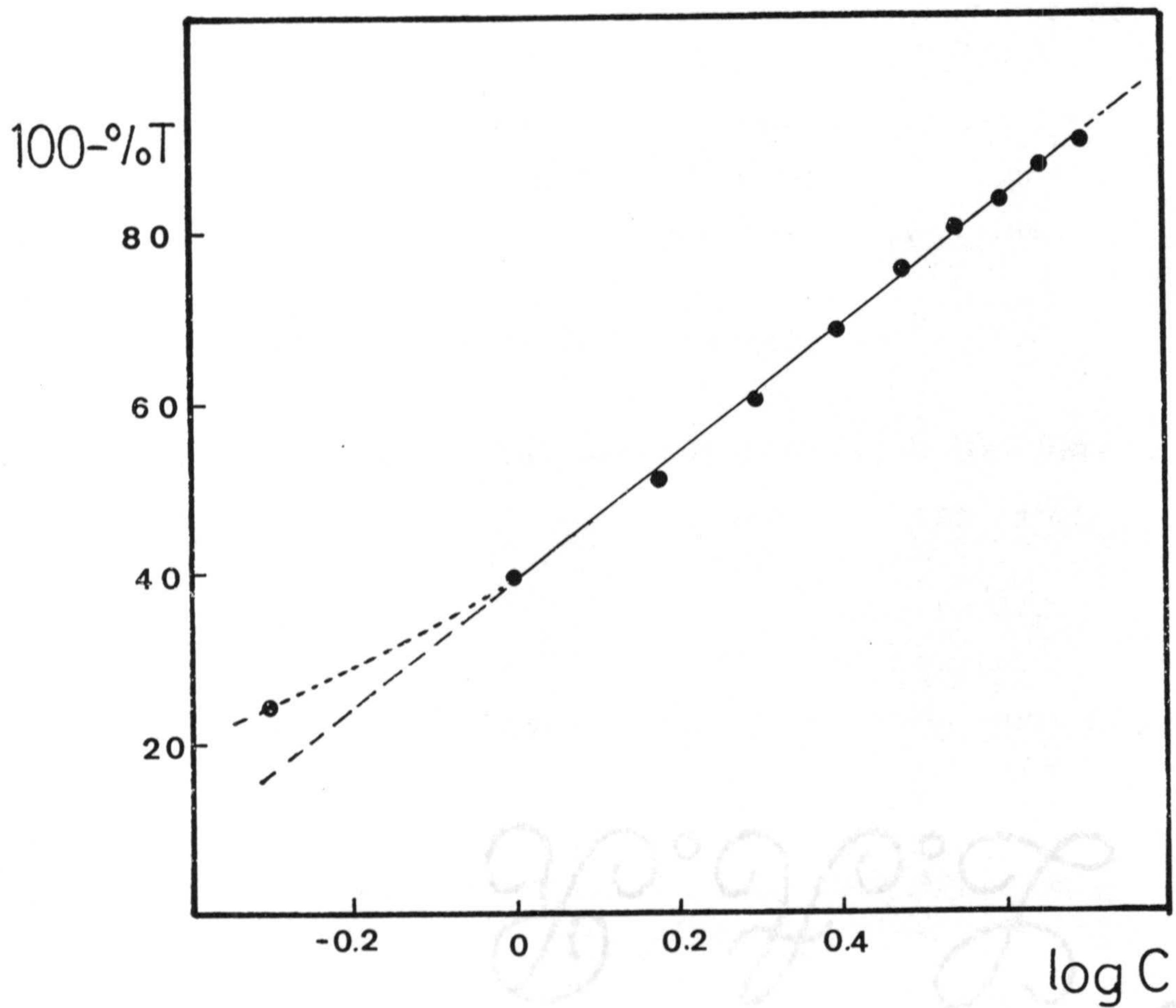


Figura 10.4.- Asociación iónica Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA-Adogén 464 en benceno. Representación de Ringbom.  $\lambda = 438$  nm;  $V_w/V_0 = 2$ .



## 10.2. METODO PROPUESTO.

Como consecuencia del estudio precedente, podemos proponer un nuevo método operatorio para la determinación extracto-espectrofotométrica de Fe(III) con  $3\text{NO}_2$  BHA:

En un embudo de decantación de 100 ml., se introducen, en el orden que se indica:

- x ml de disolución de Fe(III), de modo que la concentración en la fase acuosa esté comprendida entre 0,5 y 1,4 ppm.
- 0,75 ml de disolución de ácido  $3\text{NO}_2$  BHA  $10^{-2}$  M.
- 10 ml de disolución reguladora HAc/NaAc de pH= 3,3,  $C_t = 0,47$  M.
- 0,5 ml de NaCl 5 M.
- Agua destilada, hasta completar un volumen de 25 ml.
- 5 ml de disolución bencénica de Adogén 464  $10^{-2}$  M.

Agitar las muestras en el agitador automático (posición 2) durante 5 minutos, dejar separar las fases, filtrar la orgánica mediante papel de filtro y medir la absorbancia a 438 nm frente a un blanco de disolución bencénica de Adogén 464 de igual concentración que la empleada para el problema.

La recta patrón se establece a partir de disoluciones de Fe(III) de concentraciones comprendidas entre 0,2 y 2,4 ppm, tratadas de igual forma que la muestra problema.

Reproducibilidad del método.

Para determinar la reproducibilidad del método propuesto, se aplicó éste a 10 disoluciones idénticas que contenían 1,6 ppm de Fe(III).

Los valores de absorbancia correspondientes se encuentran en la tabla 10-1.

TABLA 10-1

Asociación iónica Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA-Adogén en benceno.  
Reproducibilidad del método.  $V_w/V_0 = 5$ ;  $\lambda = 438$  nm.

Determinación número	A	ppm Fe(III) halladas
1	0,692	1,498
2	0,736	1,595
3	0,727	1,575
4	0,674	1,458
5	0,733	1,588
6	0,716	1,550
7	0,732	1,586
8	0,748	1,621
9	0,742	1,608
10	0,740	1,604

Los valores obtenidos para  $n = 1$  y  $n = 4$  son rechazables según el criterio



Para los 8 valores restantes se tiene:

valor medio,  $\bar{x} = 1,591$

varianza,  $\sigma^2 = 4,84 \cdot 10^{-4}$

desviación típica,  $\sigma = 0,022$

desviación típica relativa,  $\sigma / \bar{x} \cdot 100 = 1,38\%$

desviación típica media,  $\sigma_m = \sigma / \sqrt{N} = 7,72 \cdot 10^{-3}$

La tabla de Fischer para  $P = 0,05$  y 7 grados de libertad, da un valor de  $t_s = 2,365$ . Por consiguiente, cualquiera de las ocho determinaciones tiene un 95% de probabilidad de encontrarse entre los límites  $1,591 \pm 0,052$ . El valor medio tiene un 95% de probabilidad de encontrarse comprendido en el intervalo:  $1,591 \pm 0,018$ .

El error relativo sobre el valor medio cuando se determina 1,6 ppm de Fe(III) resulta ser:

$$\frac{\sigma_m t_s}{\bar{x}} \cdot 100 = 1,13\%$$

### Límite de detección.

Se preparan ocho muestras idénticas de la misma forma que se indicó en el método propuesto pero exentas de catión. Se mide la absorbancia de los extractos obtenidos y los resultados se reúnen en la tabla A-10-5.

El límite de detección que resulta es

$$\bar{x} + 3\sigma = 11,6 \mu\text{g/L de Fe(III)}$$

Este valor, pues, es el que determina el límite (al 99,7% de probabilidad) por debajo del cual no se puede determinar Fe(III) por el método propuesto.

### 10.3.- INTERFERENCIAS.

Se estudió la influencia producida por diferentes iones extraños sobre la absorbancia del sistema Fe(III)-3NO<sub>2</sub> BHA-Adogén 464 en benceno, operando en las condiciones establecidas en el método propuesto. Para ello, se aplicó el método a disoluciones cuyo contenido en Fe(III) era 1,6 ppm y que a su vez contenían cantidades variables del ión extraño objeto de estudio.

Se estableció como límite de tolerancia la concentración máxima de ión extraño que origina un error inferior al 5% en la absorbancia del extracto orgánico.

Los resultados obtenidos se reúnen en la tabla A-10-5. En la tabla 10-2 se resumen los valores de tolerancia para cada uno de los iones ensayados. No interfieren concentraciones de 100 ppm de los iones Cl<sup>-</sup>, Ac<sup>-</sup>, BO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub> y Ni(II). Sin embargo interfieren pequeñas concentraciones de V(V) (1 ppm). Los demás iones ensayados tienen una tolerancia comprendida entre estos dos extremos.



TABLA 10-2

Asociación iónica [(Fe(III)-3NO<sub>2</sub> BHA)] : [(Adogén 464)] en benceno. Tolerancia de iones extraños en la determinación de 1,6 ppm de Fe(III).

Ión extraño	Tolerancia (ppm)
Cl <sup>-</sup> , Ac <sup>-</sup> , BO <sub>2</sub> <sup>-</sup> CO <sub>3</sub> = Ni(II), Al(III)	> 100
NO <sub>3</sub>	80
F <sup>-</sup>	15
Bi(III), W(VI)	8
UO <sub>2</sub> (II),	4
Ti(IV)	2
V(V), Mo(VI),	< 1
Cu(II)	400

#### 10.4. APLICACION DEL METODO A LA DETERMINACION DE HIERRO EN UN BRONCE.

En este apartado recogemos la experiencia conducente a la aplicación del método propuesto a la determinación de hierro en un bronce al aluminio.

##### 10.4.1. Procedimiento de disolución del bronce.

Se pesan entre 0,5 y 1,0 g de la muestra de bronce y se tratan con 10 ml de ácido nítrico 1:1. Una vez disuelta completamente y después de hervir insistentemente hasta expulsión total de vapores nitrosos, se añade agua destilada y se enrasa hasta 100 ml.

Dada la composición de la muestra, que se indica más abajo, y la alícuota a tomar para que la lectura caiga en el rango de concentraciones en el que se cumple la ley de Lambert-Beer, el único elemento que podría interferir sería el Cu, que se encontraría en una concentración del orden de unas 500 p.p.m. De ahí que previamente se haya comprobado que a ese nivel de concentración el Cobre no interfiere.

La disolución azul así obtenida queda en condiciones de ser utilizada para determinar el contenido de Fe.

##### Determinación de hierro

La composición certificada del bronce al aluminio es la siguiente:



Cu.....	91,34%
Pb.....	0,14%
Al.....	8,19%
Fe.....	0,21%
Zn.....	0,09%

El método propuesto se aplicó sobre una alícuota (3 ml) de la disolución resultante de disolver 0,6020 g del bronce y diluir a 100 ml, lo que corresponde a 1,51 p.p.m. teóricas de Fe(III).

Los resultados obtenidos en cinco determinaciones se reúnen en la tabla 10-3. Puede observarse que el método es aplicable con éxito a la determinación de Fe (III) en un bronce. Efectivamente, la comparación del valor obtenido por el método propuesto con el valor certificado, mediante el criterio de la " t de student" ( 156 ) indica que no hay diferencia significativa a una probabilidad del 5% entre ambos valores:

$$t_{\text{exp}} = \frac{x - x_{\text{exp}}}{\sigma_m} = 2,581$$

$$t_s(0,05) = 2,776$$

$$\bar{v} = 4$$

$$t_{\text{exp}} < t_s$$

x = valor certificado

x<sub>exp</sub> = valor medio obtenido

TABLA 10.3

Muestra	ppm Fe(III) puestas	A (438)	ppm Fe(III) halladas	% Fe	Error (%)
1	1,517	0,699	1,510	0,209	-0,48
2	1,517	0,697	1,506	0,208	-0,95
3	1,517	0,698	1,508	0,209	-0,48
4	1,517	0,686	1,482	0,205	-2,31
5	1,517	0,698	1,508	0,209	-0,48

$$\bar{x} = 0,208$$

$$\sigma_{n-1} = 1,73 \cdot 10^{-3}$$

$$\sigma_m = 7,75 \cdot 10^{-4}$$

$$t_s (n=4) = 2,776$$

$$\bar{x} + \sigma_m t_s = 0,208 \pm 0,002$$

$$\text{error (\%)} = 0,37$$

$$\text{C.V.} = 0,83\%$$



CAPITULO XI

ESTUDIO DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO HIERRO(III)  
5-NITROSALICILHIDROXAMICO

## 11.- ESTUDIO DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO Fe(III) - 5NO<sub>2</sub> SHA.-

Una vez hecho el estudio de la estequiometría del complejo formado entre el Fe(III) y el ácido 3NO<sub>2</sub> BHA, vamos a pasar al estudio de la estequiometría del complejo formado entre el mismo catión y el ácido 5NO<sub>2</sub> SHA.

La razón de proceder a dicho estudio es simplemente hacer una comparación entre dos ácidos hidroxámicos que teniendo el grupo nitro (NO<sub>2</sub>), uno deriva del ácido benzohidroxámico y el otro del salicilhidroxámico, en el cual, los efectos estéricos pueden ser mas importantes que en el primer ácido.

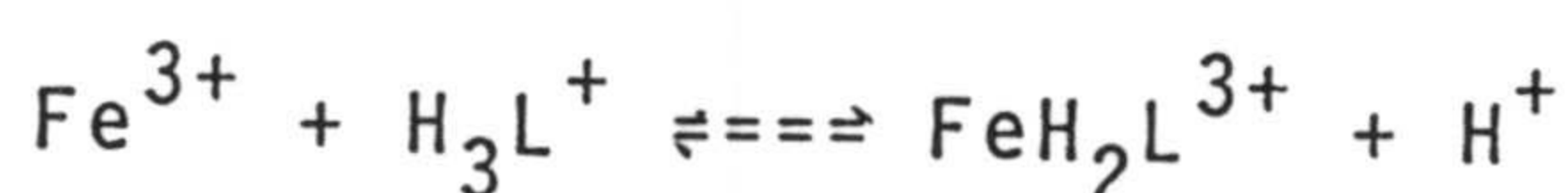
Aunque se ha comprobado que en la formación de diversos complejos donde intervienen ácidos hidroxámicos aromáticos, no influye demasiado la presencia de diferentes grupos sustituyentes en el anillo bencénico, pensamos en la posibilidad de estudiar la diferencia entre este ácido y el 5NO<sub>2</sub> SHA en cuanto a la estequiometría con el Fe(III) se refiere. Teniendo en cuenta que en este segundo existe un grupo OH, quizá la estequiometría del complejo formando con el Fe(III) en iguales condiciones de acidez puede ser diferente, por motivos estéricos.

El Fe(III) forma con los ácidos hidroxámicos, generalmente, mas de un complejo. Así, Brandt (33) establece con el ácido benzohidroxámico tres posibles complejos en disolución acuosa de estequiometría (R:C) 1:1 a pH por debajo de 1, 2:1 a pH = 3,5 y 3:1 a pH = 8. Cuando estos complejos se extraen con alcoholes inmiscibles en agua se obtiene un solo compuesto coloreado ( $\lambda_{\max} = 430 \text{ nm}$ ) a valores de pH entre 2 y 9, por lo que este extracto muestra idéntico espectro sea cual sea el complejo extraído de la fase acuosa.

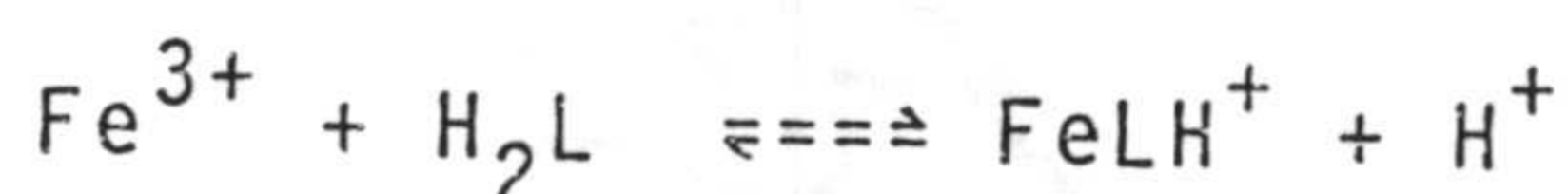


Estela (116), en cambio, obtiene un complejo con el ácido ftalmonohidroxámico a pH = 3,5, cuya estequiometría en disolución acuosa es de 3:1 (R:C).

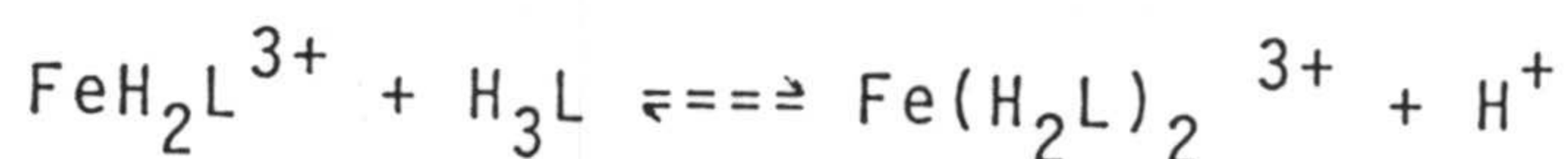
Por una parte, Deshpande y Jahagirdar (140) encuentran en medio etanol-agua al 50% (V/V) que el ácido 5NO<sub>2</sub>SHA forma con el catión Fe(III) dos complejos, ambos de estequiometría 1:1; el primero, en medio fuertemente ácido ([H<sup>+</sup>] = 1 M), para el que propone la siguiente reacción de formación:



donde HL es el ácido 5NO<sub>2</sub>SHA y H<sub>3</sub>L<sup>+</sup> el ligando en el que el grupo -NH- se ha protonado, por la elevada acidez del medio, transformándose en -NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, y el segundo, por encima de pH 2,5 para el que propone la reacción:



y considerar la posibilidad de interacción del grupo -OH fenólico en la complejación a través de la formación de un anillo de seis miembros. Sin embargo, los mismos autores (140) encuentran que el ácido salicilhidroxámico y otros seis derivados sustituidos del mismo (5-Metil-, 5-Cloro-, 5-Bromo-, 4-Cloro-, 4-Bromo- y 4-Yodo-salicilhidroxámico) forman tres complejos en el mismo medio hidroalcohólico anteriormente citado para el 5NO<sub>2</sub>SHA: dos de ellos de estequiometría 1:1 en las mismas condiciones de acidez que el 5NO<sub>2</sub>SHA y para los que proponen las mismas fórmulas y mecanismo de formación anteriores; y el tercero, de estequiometría 2:1 (R:C), que se formaría según la reacción:



este complejo no sería muy estable y al igual que los otros



dos sería de naturaleza catiónica.

Nosotros hemos registrado los espectros de los complejos que origina el  $5\text{NO}_2\text{SHA}$  en disolución acuosa con  $\text{Fe(III)}$  a  $\text{pH} = 3,3$  (fig. A-4). La posición del hombro de absorción coincide con la encontrada por Brandt (33)  $\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$ . El extracto orgánico obtenido al extraer la disolución acuosa a  $\text{pH} = 3,3$  con disolución bencénica de Adogén 464 presenta también un hombro a  $480 \text{ nm}$ , mostrando la fase orgánica color naranja.

Las experiencias realizadas a fin de establecer la estequiometría del complejo  $\text{Fe(III)}-5\text{NO}_2\text{SHA}$  a  $\text{pH} = 3,3$  tanto en disolución acuosa como extraído con Adogén 464-benceno se han llevado a cabo en las mismas condiciones operatorias (tampón, tiempo de agitación, etc.) que se siguieron con el complejo  $\text{Fe(III)}-3\text{NO}_2\text{BHA}$ , salvo la longitud de onda de trabajo que ahora es  $480 \text{ nm}$ .



11.1.- ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO Fe(III)-5NO<sub>2</sub>SHA EN SOLUCION ACUOSA A pH = 3,3.

A pH = 3,3 se origina coloración naranja-rosácea. Para determinar la estequiometría en disolución acuosa aplicamos el método de Yoe-Jones.

Con objeto de no introducir iones cloruro en la disolución que pudieran intervenir en la estequiometría del complejo, utilizamos como agente salino una disolución de KNO<sub>3</sub>.

Método de Yoe-Jones

Para un volumen final de 10 ml ponemos cantidades variables de reactivo 5NO<sub>2</sub> SHA 10<sup>-3</sup>M, 0,5 ml de disolución de Fe(III) de concentración 1,8.10<sup>-3</sup>M, 0,5 ml de KNO<sub>3</sub> 2M y 4 ml de disolución reguladora AcH /Ac<sup>-</sup> de pH = 3,3.

Las medidas espectrofotométricas a 480 nm frente a un blanco de agua destilada, se reúnen en la tabla A-11-1 y la representación gráfica de los valores de absorbancia en función de la razón molar 5NO<sub>2</sub> SHA /Fe(III) se muestra en la figura 11.1.

Los resultados indican una estequiometría 2:1 (R:Fe) dato que coincide con el caso por otros autores para otros ácidos hidroxámicos a un pH muy próximo (3,5). A su vez este dato está en desacuerdo con los resultados encontrados por Deshpande y Jahagirdar (140), hecho que tendremos ocasión de discutir mas adelante.

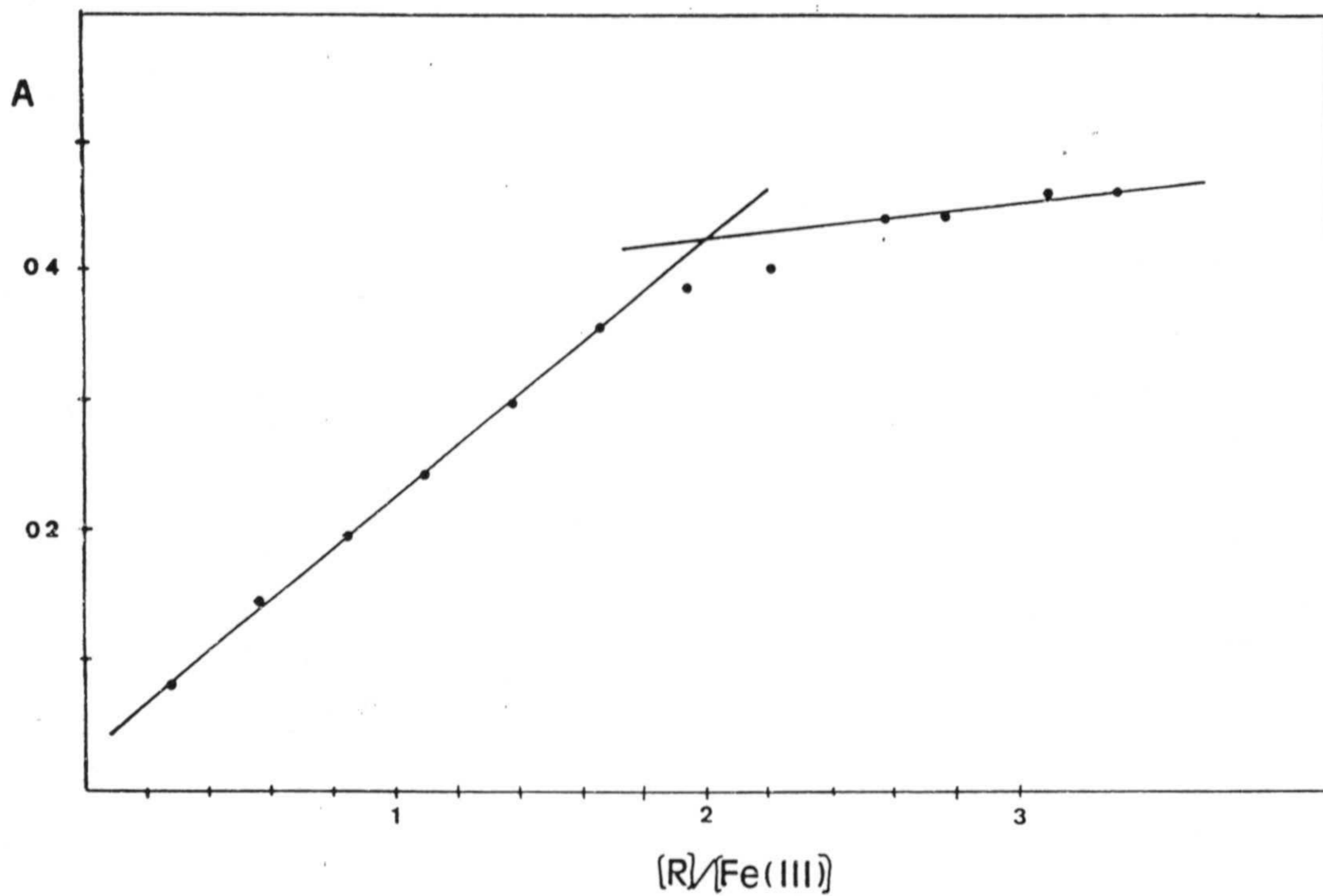


Figura 11.1.- Estequiometría del complejo Fe(III)-5NO<sub>2</sub>SHA en disolución acuosa. Método de Yoe-Jones. [Fe(III)] = cte = 8,9.10<sup>-5</sup> M; [KNO<sub>3</sub>] = 0,1M; pH = 3,3; λ = 480 nm. (Tabla A-11-1).



## 11.2.- ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO Fe(III)-5NO<sub>2</sub>SHA EXTRAIDO CON ADOGEN 464 EN BENCENO.

Para estudiar la estequiometría aplicamos los métodos de Yoe-Jones (164), de Harvey-Manning (173) y de Job (163).

### Método de Yoe-Jones.

En una primera experiencia se mantiene constante la concentración de catión y se va variando la concentración de reactivo 5NO<sub>2</sub> SHA.

Se preparan disoluciones acuosas que para un volumen final de 10 ml, son  $7,16 \cdot 10^{-5} M$  en Fe(III), contienen cantidades variables de 5NO<sub>2</sub>SHA, y 4 ml de disolución reguladora AcH / Ac<sup>-</sup> de pH = 3,3 y el volumen necesario de KNO<sub>3</sub> 2 M para que sea 0,1 M. Estas disoluciones se extraen con 5 ml de disolución bencénica de Adogén 464  $10^{-2} M$ ; después de agitar durante 5 minutos y separar las fases, los valores de absorbancia medidos a 480 nm se indican en la tabla A-11-2 y se representan en la figura 11.2.

En una segunda experiencia se mantienen constante la concentración de reactivo y se varía la concentración de Fe(III).

El procedimiento en cuanto a la preparación de las disoluciones es idéntico al anterior con la excepción de que en este caso la razón de fases Vw/Vo utilizada es la 1, y la concentración de 5NO<sub>2</sub> SHA es  $1,81 \cdot 10^{-4} M$ .

Los valores obtenidos de absorbancia se reúnen en la tabla A-11-3 y se representan en la figura 11.3.

De esta segunda experiencia se deduce una estequiometría para el complejo extraído igual a 2:1 (R:Fe). Sin embargo de la primera no puede deducirse una estequiometría definida. Por ello para confirmar la estequiometría obtenida en la segunda experiencia, aplicamos los dos siguientes métodos espectrofotométricos.

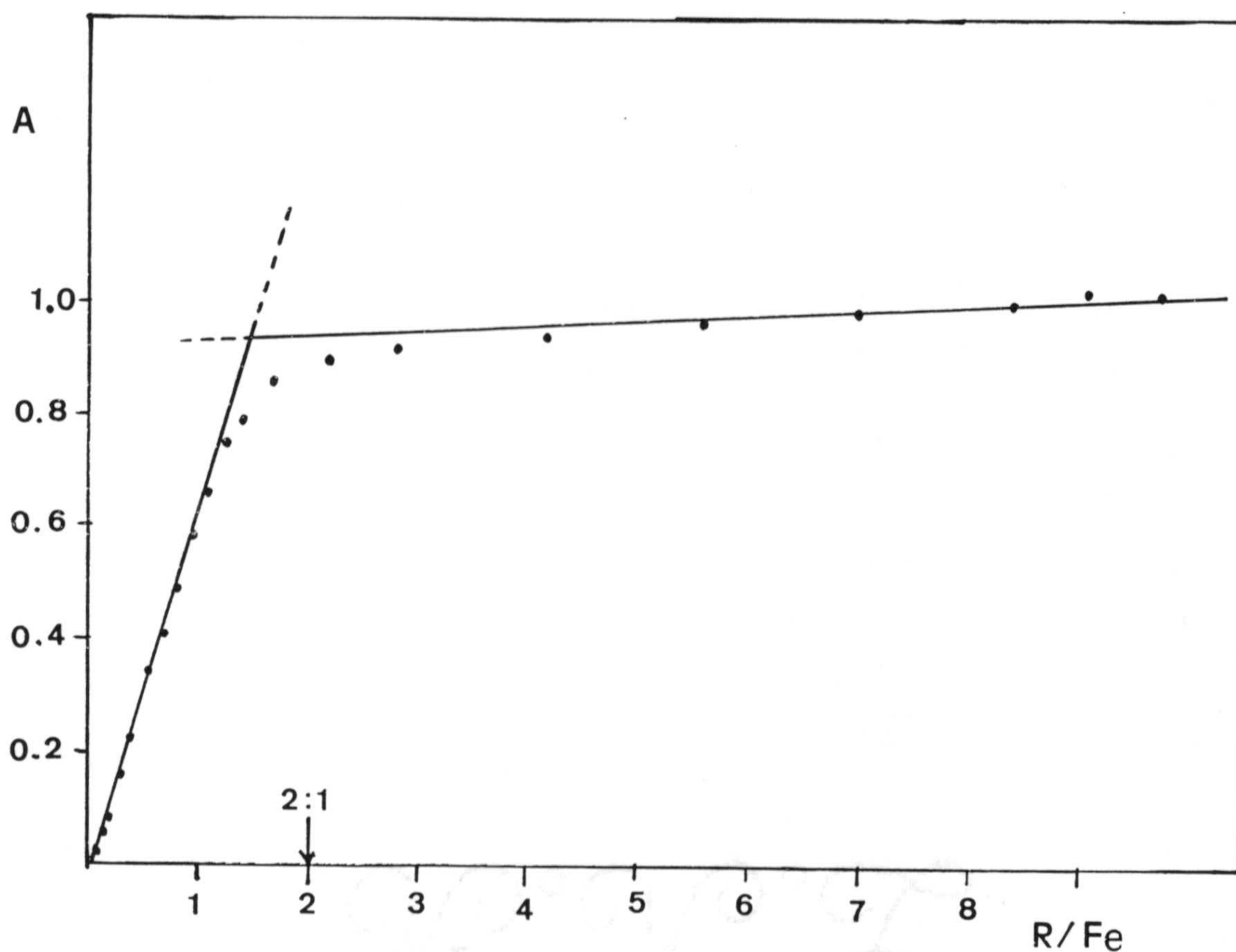


Figura 11.2.- Estequiometría del complejo Fe(III)-5NO<sub>2</sub>SHA en Adogén 464-benceno. **Método de Yoe-Jones.**  
 $[Fe(III)] = cte = 8,9 \cdot 10^{-5} M$ ;  $[KNO_3] = 0,1 M$ ;  
 $[Adogen] = 1,0 \cdot 10^{-2} M$ ;  $V_w V_v = 2$ ;  $\lambda = 480 \text{ nm.}$   
 (Tabla A-11-2).



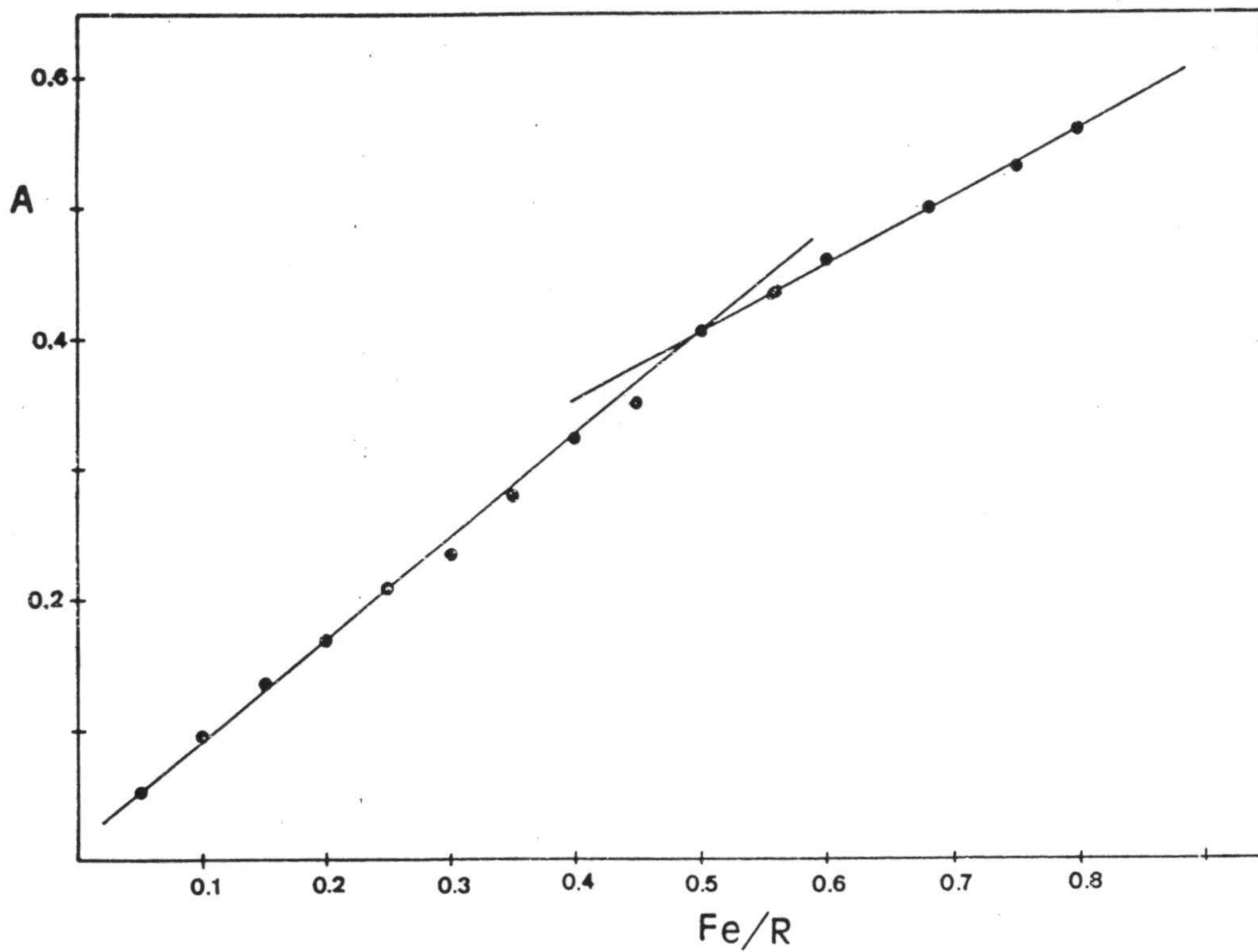


Figura 11.3.- Estequiometría del complejo Fe(III)-5NO<sub>2</sub>SHA en Adogén 464-benceno. Método de Yoe-Jones. [5NO<sub>2</sub>SHA] = cte = 1,71.10<sup>-4</sup>M; [KNO<sub>3</sub>] = 0,1M; [Adogén 464] = 1,0.10<sup>-2</sup>M; Vw/Vo = 1; λ = 450 nm. (Tabla A-11-3).

Método de Harvey-Manning (Modificación de Venkates-  
varlu y Rao (173))

Se prepararon dos series de cinco disoluciones de 25 ml, operando en la primera con un exceso de  $5\text{NO}_2$  SHA (concentraciones de Fe(III) comprendidas entre  $2,0 \cdot 10^{-5}\text{M}$  y  $1,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$  y concentración de reactivo igual a  $4,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ), mientras que en la segunda se operó con un exceso de Fe(III) (concentración de Fe(III) igual a  $4,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$  y concentración de reactivo comprendidas entre  $2,0 \cdot 10^{-5}\text{M}$  y  $1,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ).

Todas las disoluciones fueron extraídas con 10 ml de disolución bencénica de Adogén  $10^{-2}\text{M}$  y medida la absorbancia de los extractos frente a un blanco de la misma disolución bencénica de Adogén a 480 nm.

En la tabla A-11-4 se encuentran los datos obtenidos y la representación de los mismos en la figura 11.4, que está formada por dos ramas: en la primera de ellas 1) se representan los valores de absorbancia medidos en la experiencia donde se se mantiene constante la concentración de  $5\text{NO}_2$  SHA, frente a las relaciones molares indicadas; en la segunda rama 2) se han representado las absorbancias de la experiencia en donde se mantiene constante la concentración de Fe(III) frente a las relaciones molares que se indican. El punto donde se cortan ambas ramas corresponde a una estequiometría 2:1 (R:Fe).



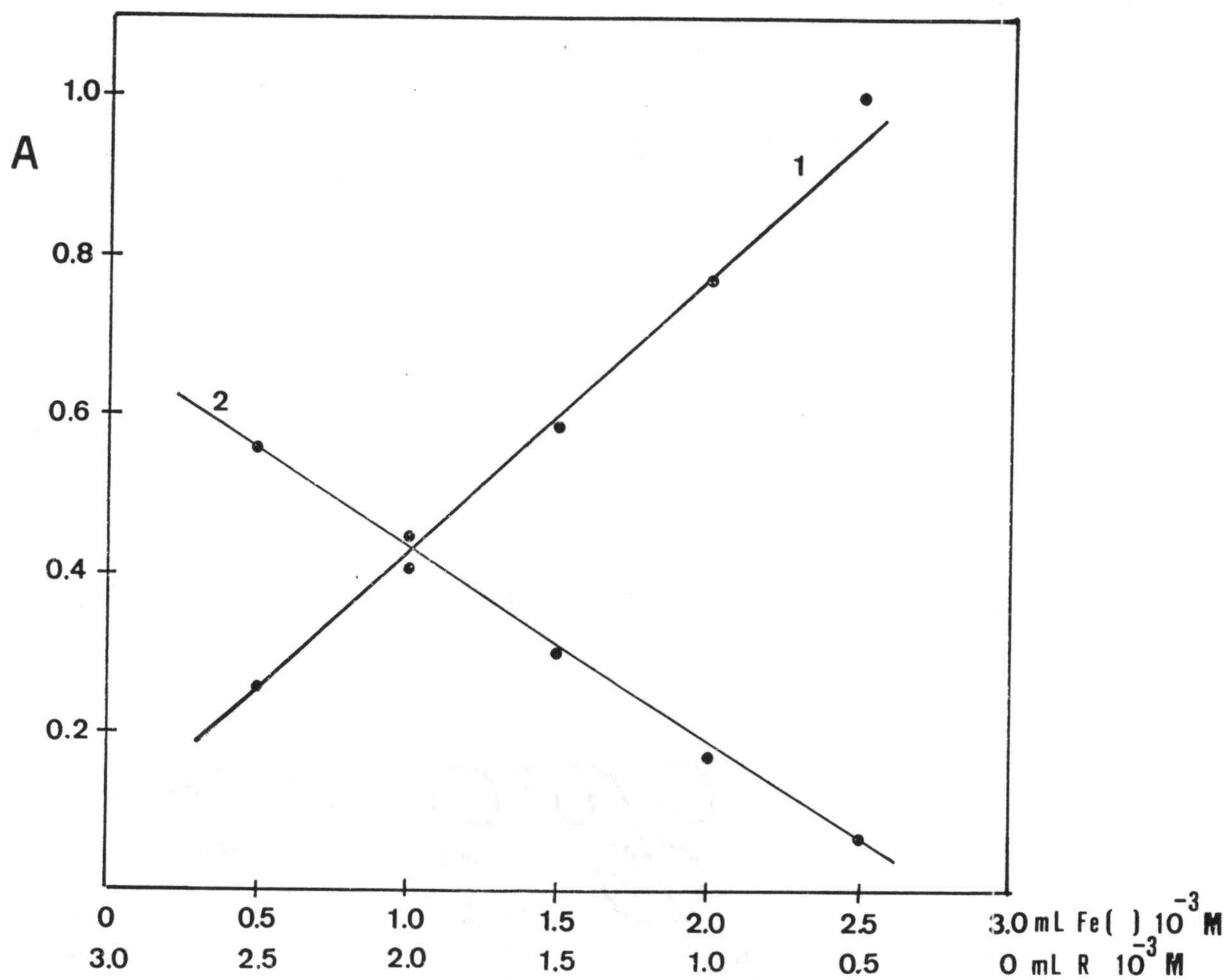


Figura 11.4.- Estequiometría del complejo Fe(III)-5NO<sub>2</sub>SHA en Adogén 464-benceno. Método de Harvey Manning. [5NO<sub>2</sub>SHA] = 4.10<sup>-4</sup> M (1ª experiencia); [Fe(III)] = 4.10<sup>-4</sup> M (2ª experiencia); Vw/Vo = 2,5. (Tabla A-11-4).

### Método de Job

Se parte de concentraciones iguales de reactivo y de catión ( $4,48 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ), siendo la razón de fases empleada  $V_w/V_o = 2$ .

Todas las disoluciones contienen 10 ml de disolución reguladora AcH /Ac de pH = 3,3 y se extraen con 10 ml de disolución bencénica de Adogén  $464 \cdot 10^{-2} \text{M}$ .

Los valores obtenidos de absorbancia a 480 nm se indican en la tabla A-11-5 y se representan en la figura 11-5 de la cual se deduce una estequiometría 2:1, que coincide con los resultados obtenidos por los otros métodos utilizados.



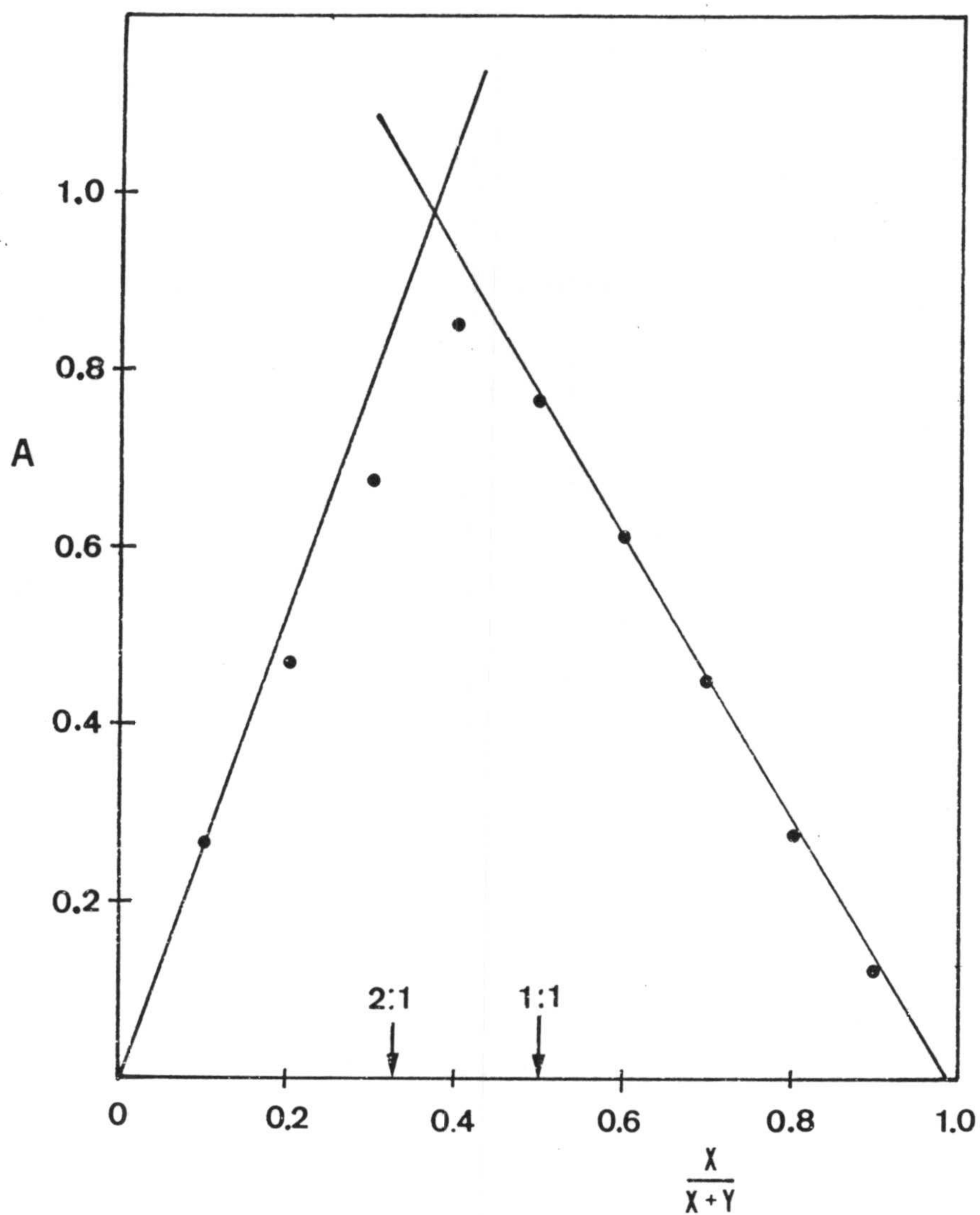


Figura 11.5.- Estequiometría del complejo Fe(III)-5NO<sub>2</sub>SHA en Adogén 464-benceno. Método de Job. [5NO<sub>2</sub>SHA] + [Fe(III)] = 4.48.10<sup>-4</sup>M; [KNO<sub>3</sub>] = 0,1M; [Adogén 464] = 10<sup>-2</sup>M; pH = 3,3; Vw/Vo = 2; λ = 480 nm. (Tabla A-11-5).

11.3.- ESTEQUIOMETRIA DE LA ASOCIACION IONICA Fe(III)-5NO<sub>2</sub>-SHA-ADOGEN 464, EN BENCENO.

Empleando una razón de fases  $V_w/V_o = 1$  se extraen con disolución bencénica de Adogén 464 de diferentes concentraciones, disoluciones acuosas que son  $1,37 \cdot 10^{-3} M$  en  $5NO_2$  SHA,  $1,34 \cdot 10^{-4} M$  en Fe(III),  $0,1 M$  en  $KNO_3$  y que contienen 4 ml de disolución reguladora  $AcH/Ac^-$  de  $pH = 3,3$ .

En la tabla A-11-6 se encuentran recogidos los valores de absorbancia de los extractos, medidos a 480 nm frente a la concentración más elevadas de disolución bencénica de Adogén.

En la figura 11.6 se representan los valores de absorbancia frente a la razón molar Adogén / Fe(III) y de ella se puede deducir una estequiometría complejo: Adogén igual a 1:1. Por consiguiente, el complejo  $Fe(III)-5NO_2SHA$  soporta una carga negativa.



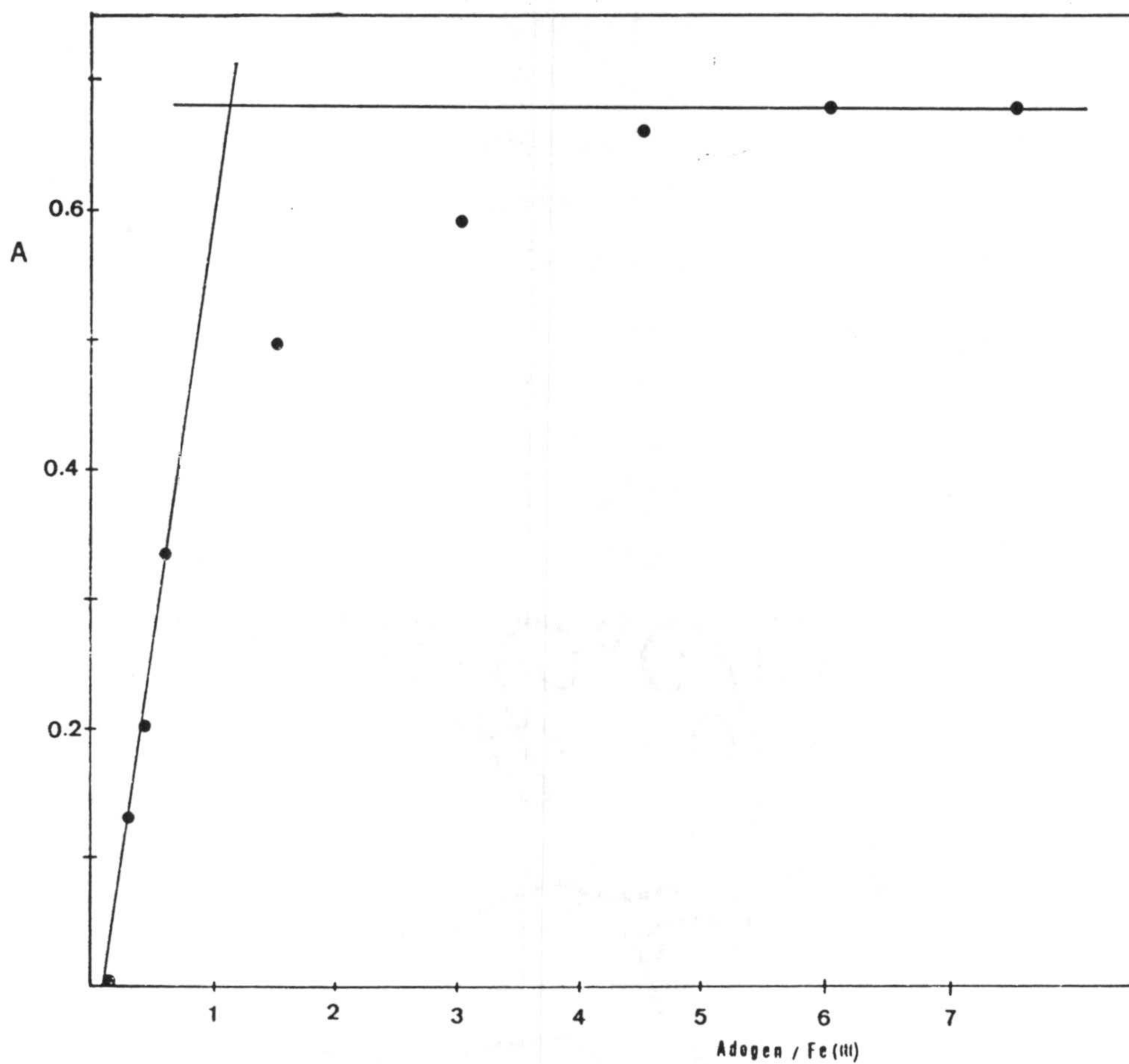


Figura 11.6.- Estequiometría de la asociación iónica Fe(III)-5NO<sub>2</sub>SHA-Adogén 464 en benceno. Método de Yoe-Jones. [Fe(III)] = 1,34.10<sup>-4</sup>M; [5NO<sub>2</sub>SHA] = 1,37.10<sup>-3</sup>M; [KNO<sub>3</sub>] = 0,1M; pH = 3,3; Vw/Vo = L; λ = 480 nm.

#### 11.4.- DISCUSION DE LA ESTEQUIOMETRIA.-

El complejo formado por el ácido  $5\text{NO}_2\text{SHA}$  y el catión  $\text{Fe(III)}$  a  $\text{pH} = 3,3$  posee, pues, una estequiometría  $\text{Fe(III)}:5\text{NO}_2\text{SHA}$  1:2, tanto en disolución acuosa como al ser extraído con Adogén 464 en benceno. Este resultado está de acuerdo con el encontrado por Brandt (33) con el ácido benzohidroxámico a  $\text{pH} = 3,5$  y por Chakraborty (169) con una gran diversidad de ácidos hidroxámicos. Asimismo, a  $\text{pH}$  próximo a 2, Bhaduri y Ray (161) encuentran para el SHA como ligando del  $\text{Fe(III)}$  esta misma estequiometría. Sin embargo difiere de la estequiometría descrita por Estela (116) para el complejo  $\text{Fe(III)}$ -ácido ftalmonohidroxámico a  $\text{pH} = 3,5$  y por Deshpande y Jahagirdar(98) que a  $\text{pH}$  superior a 2,5 en medio hidroalcohólico encuentran la estequiometría 1:1 precisamente para el complejo  $\text{Fe(III)}:5\text{NO}_2\text{SHA}$  y que según ellos es catiónico.

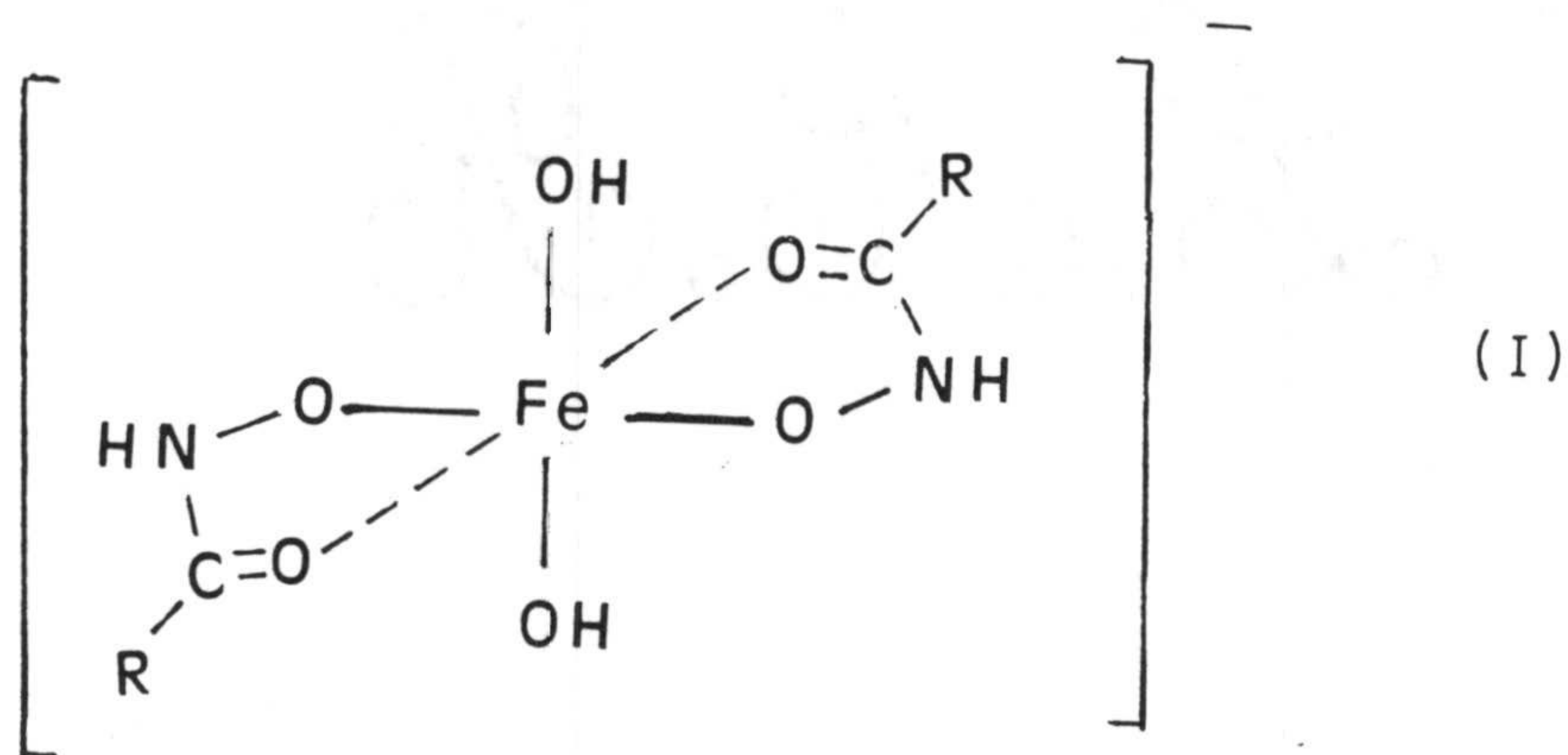
Evidentemente, esto último está en contradicción con los hechos experimentales: el complejo que estudiamos es aniónico y se extrae con cloruro de trioctilmetilamonio por intercambio iónico con los cloruros de esta resina, y si fuese catiónico este hecho no ocurriría. Luego el mecanismo (expuesto anteriormente) propuesto por Desphande y Jahagirdar (98) para la formación de este complejo no es admisible, ni tampoco lo sería por la misma razón el de formación de los complejos 1:2 (C:R) que originan varios ácidos derivados del SHA (como el  $5\text{BrSHA}$ ) y el propio SHA, los cuales también los consideran de naturaleza catiónica puesto que hemos comprobado que tanto el SHA como el  $5\text{BrSHA}$  a  $\text{pH} = 3,3$  también originan con  $\text{Fe(III)}$  complejos extraíbles en disolución bencénica de Adogén 464 de color amarillo-anaranjado (y a los que debe corresponder la estequiometría 1:2). A  $\text{pH} = 10$  estos mismos ácidos (SHA,  $5\text{BrSHA}$  y  $5\text{NO}_2\text{SHA}$ ) origina con  $\text{Fe(III)}$  complejos extraíbles con Adogén 464 de color rojo-naranja (que deberán



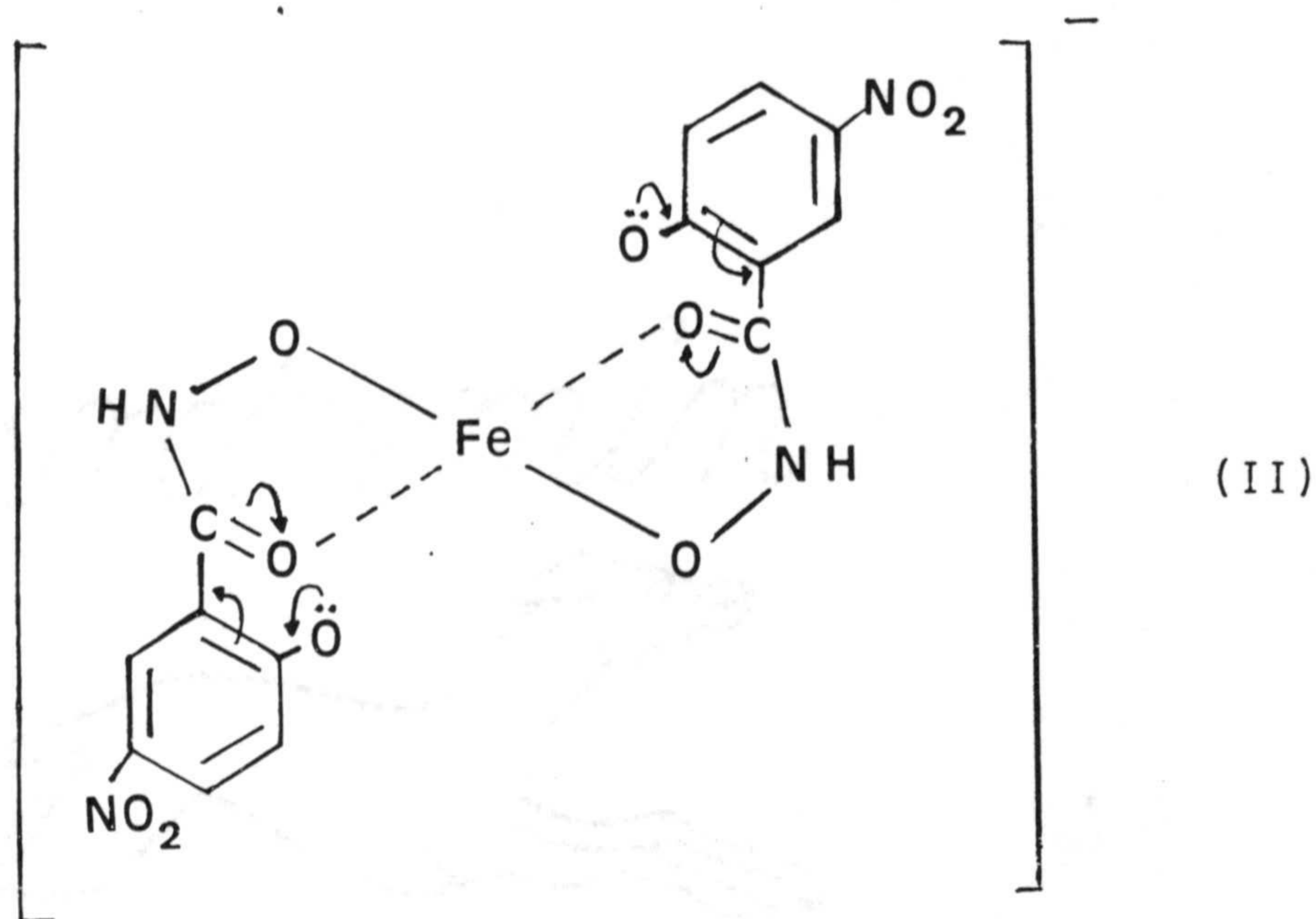
corresponder, según Brandt (33) a la estequiometría 1:3). En cambio, a pH = 1,0 o inferior los tres ácidos citados producen complejo de color violeta no extraíble en Adogén 464, pero que se fija sobre una resina de cambio catiónico, lo cual indica que soporta una carga positiva. Este debe ser el complejo 1:1. Ahora bien, lo que no podemos afirmar por el momento es que este complejo sea trivalente positivo porque el ligando a ese pH está protonado, según proponen Deshpande y Jahagirdar (98).

Por lo que respecta a la estequiometría 1:3 (C:R) encontrada por Estela (116) para el ácido ftalmonohidroxámico, hemos de admitir que es coherente con los hechos experimentales aportados por el mismo, si bien solo la obtiene por aplicación del método de Yoe-Jones.

En nuestro caso, podríamos admitir como posible una estructura similar a la propuesta para el complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA:



También podría pensarse en una estructura plano-cuadrada:



si se admite, como algunos autores han hecho en casos similares (114), que la disociación del grupo fenólico se favorece con la extracción por estabilización del anión resultante por asociación con la resina y posterior extracción del par iónico formado.

En nuestro caso esta hipótesis tendría a su favor el aumento de la acidez del -OH fenólico por acción del grupo -NO<sub>2</sub> en posición para- respecto a él. No obstante nos inclinamos más bien por la estructura (I), similar a la propuesta para el complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA, en el cual no existe grupo fenólico y también es aniónico.

Hemos de concluir, a la vista de los resultados, que el -OH en posición orto- respecto al grupo hidroxámico no supone impedimento estérico que haga bajar la estequiometría del complejo Fe(III)-ácido hidroxámico en las condiciones de trabajo.



CONCLUSIONES. -

## CONCLUSIONES.-

1ª.- Se han obtenido los ácidos 3-Nitrobenzohidroxámico, 3-Bromobenzohidroxámico, 5-Nitrosalicilhidroxámico y 5-Bromosalicilhidroxámico, por reacción entre el éster metílico del correspondiente ácido carboxílico e hidroxilamina.

Se utilizan como criterios de identificación y pureza, análisis elemental, espectros infrarrojos y cromatografía en capa fina.

Asímismo se obtienen los ésteres metílicos de los ácidos 3-Bromobenzoico, 5-Nitrosalicílico y 5-Bromosalicílico como respectivos productos de partida, usando los mismos criterios de identificación y pureza.

2ª.- Se establecen las siguientes propiedades de los cuatro ácidos hidroxámicos sintetizados.

a) Espectros de absorción U.V. de la sal sódica en disolución acuosa:

Acido	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$
3BrBHA	273	4650
3NO <sub>2</sub> BHA	265	11630
5BrSHA	330	5125
5NO <sub>2</sub> SHA	390	13890

b) Estabilidad de las disoluciones: son estables durante, al menos, dos semanas en el caso del ácido 3NO<sub>2</sub>BHA y treinta y cinco días en el resto.



c) Influencia del pH sobre los espectros de absorción.

d) Constantes de disociación, determinadas espectrofotométricamente:

	pK		pK <sub>1</sub>		pK <sub>2</sub>
3NO <sub>2</sub> BHA	8,4	5NO <sub>2</sub> BHA	5,05		9,4
3BrBHA	8,45 ± 0,10	5BrBHA	7,00 ± 0,12		10,11 ± 0,20

e) Cumplimiento de la ley de Beer en disolución acuosa.

	3NO <sub>2</sub> BHA	3BrBHA	5NO <sub>2</sub> SHA	5BrSHA
pH	12,2	12,2	10,2	12,2
(nm)	265	273	398	330
(L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	11550	4860	12160	6790
Intervalo de aplicación	1,8-18,2	5,4-54,0	2,0-15,8	3,5-34,8
Zona min. error espectrofotom. (ppm)	2,7-14,5	10,0-38,0	3,1-12,4	5,6-31,3

f) Solubilidad en agua a 25°C:

3NO <sub>2</sub> BHA	2,85 g/l	3BrBHA	0,47 g/l
5NO <sub>2</sub> SHA	0,35 g/l	5BrSHA	0,050 g/l

3ª.- Se estudia la reaccionabilidad de los ácidos 3NO<sub>2</sub>BHA (1), 3BrBHA (2), 5NO<sub>2</sub>SHA (3) y 5BrSHA (4) frente a 46 iones inorgánicos. Reaccionan con el siguiente número de iones:

Acido	Medio ácido		Medio neutro	medio básico		pD 5
	fuerte	débil		fuerte	débil	
(1)	5	17	23	19	19	9
(2)	12	18	27	17	25	14
(3)	10	14	12	12	13	12
(4)	10	16	22	14	18	13

Se comportan como reactivos poco selectivos, si bien la selectividad aumenta, en general, en medio ácido, salvo para el ácido 5NO<sub>2</sub>SHA que reacciona con casi el mismo número de iones en todos los medios. Este ácido es más selectivo que los demás en medio neutro. Las sensibilidades de las reacciones tienen, en general, valores análogos a los correspondientes del ácido BHA y SHA.

Los cuatro ácidos reaccionan con los iones Cu(II), Mo(VI), Fe(II), Fe(III), Co(II), Mn(II), V(V), U(VI), Ti(IV) y Ce(IV), como es general en los ácidos hidroxámicos.

4ª.- Se estudia la reaccionabilidad extracto-colorimétrica



de los ácidos  $3\text{NO}_2\text{BHA}$ ,  $3\text{BrBHA}$ ,  $5\text{NO}_2\text{SHA}$  y  $5\text{BrSHA}$  frente a 46 iones inorgánicos. Se observa reacción con el siguiente número de iones:

Acido	Medio ácido		Medio neutro	Medio básico		pD	5
	fuerte	débil		fuerte	débil		
(1)	8	13	11	14	13	10	
(2)	6	12	15	19	13	12	
(3)	10	8	15	12	13	11	
(4)	8	16	18	13	17	13	

En general, la extracción con disolución bencénica de Adogén 464 incrementa la sensibilidad de las reacciones, a veces de forma muy notable. Generalmente, la sensibilidad es similar a la de los ácidos BHA y SHA para las respectivas reacciones.

5<sup>a</sup>.- Se estudian espectrofotométricamente los sistemas Mn- $3\text{BrBHA}$ , V(V)- $5\text{BrSHA}$  y Fe(III)- $3\text{NO}_2\text{BHA}$  y se establecen las condiciones óptimas para la extracción de los respectivos complejos y la determinación extracto-espectrofotométrica de Mn, V y Fe, basada en los complejos correspondientes.



6ª.- Se estudia la distribución de los complejos Mn-3BrBHA, V(V)-5BrSHA y Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA entre agua y disolución bencénica de Adogén en función del pH.

La extracción es baja en medio ácido para el complejo Mn-3BrBHA (10 %), aumentando con el pH hasta hacerse máxima (100%) a pH=9.

Para el complejo V(V)-5BrSHA, la extracción comienza a pH=0,1, haciéndose constante y máxima (100%) para pH = 1,8.

El complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA comienza a extraerse a pH = 0,5, incrementándose la extracción con el pH hasta hacerse completa (100%) para pH = 2,2.

La variación del logaritmo del coeficiente de distribución de estos complejos con el pH es lineal para los intervalos de pH:7,5-8,25,0,2-1,8 y 0,8 -1,8, con una pendiente de 0,975,1,07 y 2,01. Ello indica que el número de hidrogenoiones que el reactivo cede en la complejacion es 1, 1 y 2 respectivamente.

7ª.- Se determinan por métodos espectrofotométricos las estequiometrías de los complejos Mn-3BrBHA, V(V)-5BrSHA y Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA extraídos con disolución bencénica de Adogén 464, en las condiciones indicadas a continuación, con los resultados siguientes:

Complejo	Condiciones			Estequiometría R:C
	pH	μ(NaCl)	λ (nm)	
Mn-3BrBHA	10,2	0,1	450 y 530	3:1
V(V)-5BrSHA	3,9	0,1	620	2:1
Fe(III)-3NO <sub>2</sub> BHA	3,3	0,1	438	2:1



Las estequiometrías de las asociaciones iónicas respectivas resultan ser en todos los casos 1:1 (complejo:resina).

8ª.- Se determina la estequiometría del complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA en disolución acuosa y en alcohol isoamílico obteniéndose 2:1 en el primer caso y 2:1 y 4:1 en el segundo caso.

9ª.- Se determina la estequiometría del complejo Fe(III)-5NO<sub>2</sub>SHA en disolución acuosa y extraído con disolución bencénica de Adogén 464. En ambos casos se obtiene una estequiometría 2:1 (R:C). Asimismo, la estequiometría de la asociación iónica resulta ser 1:1 (complejo:resina).

10ª.- Se proponen nuevos métodos extracto-espectrofotométricos para la determinación de Manganeso, Vanadio y Hierro. Las características principales de estos métodos son:

Ión	pH	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	V <sub>w</sub> /V <sub>o</sub>	zona mínimo error (ppm)
Mn(II)	10,2	450	8700	2	1,6 - 4,0
		530	7900	2	
V(V)	3,9	620	31150	5	0,4 - 1,3
			13040	2	0,6 - 2,4
Fe(III)	3,3	438	26320	5	0,5 - 1,4
			11160	2	1,0 - 4,0

Se establecen en cada caso la influencia de iones extraños en la determinación.

11ª.- Se aplican los métodos propuestos al análisis de manganeso en aceros, de vanadio en muestras de petróleo y de hierro en una muestra de bronce al aluminio. En todos los casos se obtienen buenos resultados.





APENDICE DE TABLAS Y FIGURAS



TABLA A-3-1

Absorbancia en función del pH del ácido  $3\text{NO}_2\text{BHA}$  en disolución acuosa.  $[3\text{NO}_2\text{BHA}] = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ;  $\lambda = 265 \text{ nm}$ .

pH	A
2,40	0,760
2,80	0,761
3,70	0,770
5,36	0,780
6,45	0,780
6,80	0,789
7,07	0,796
7,47	0,796
7,96	0,863
8,13	0,914
8,30	0,952
8,40	0,972
8,63	1,015
8,74	1,027
9,14	1,058
9,60	1,115
10,50	1,149
11,51	1,158
12,16	1,149

TABLA A-3-2

Absorbancia en función del pH del ácido 3BrBHA. [3BrBHA] =  $1,5 \cdot 10^{-4} M$ ;  $\lambda = 273 \text{ nm}$ .

pH	A
2,82	0,160
6,14	0,170
6,47	0,170
7,48	0,210
7,73	0,235
8,30	0,349
8,43	0,390
8,66	0,500
8,84	0,510
9,20	0,596
9,90	0,663
10,82	0,685
11,60	0,690
12,20	0,690



TABLA A-3-3

Absorbancia en función del pH del ácido  $5\text{NO}_2\text{SHA}$ .  $[5\text{NO}_2\text{SHA}] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$ .

pH	A (398 nm)	A (380 nm)	A (305 nm)
1,71	0,006	0,012	0,855
2,58	0,012	0,022	0,855
3,52	0,042	0,052	0,845
4,04	0,106	0,135	0,825
4,34	0,173	0,210	0,750
4,78	0,336	0,420	0,727
5,17	0,563	0,630	0,570
5,35	0,721	0,660	0,465
5,55	0,800	0,900	0,450
6,18	0,960	1,137	0,450
6,63	1,082	1,214	0,390
7,03	1,097	1,231	0,382
7,85	1,104	1,236	0,382
8,90	1,115	1,203	0,430
9,20	1,123	1,174	0,472
9,66	1,152	1,146	0,535
9,91	1,157	1,158	0,577
10,03	1,167	1,091	0,593
10,23	1,177	1,083	0,605
10,46	1,199	1,072	0,621
10,63	1,206	1,066	0,622
10,82	1,207	1,059	0,619
11,30	1,240	1,110	0,645
12,05	1,240	1,110	0,645

TABLA A-3-4

Absorbancia en función del pH del ácido 5BrSHA. [ 5BrSHA ] =  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ .

pH	A (280 nm)	A (306 nm)	A (330 nm)	A (340 nm)
2,70	0,135	0,405	0,070	0,015
3,56	0,135	0,405	0,070	0,015
4,93	0,135	0,405	0,070	0,020
6,40	0,135	0,390	0,160	0,110
6,93	0,135	0,360	0,260	0,210
7,04	0,135	0,330	0,315	0,280
7,27	0,135	0,310	0,400	0,355
7,50	0,135	0,310	0,450	0,410
7,96	0,135	0,280	0,515	0,480
8,30	0,135	0,280	0,575	0,540
9,00	0,200	0,280	0,640	0,600
9,40	0,265	0,300	0,695	0,650
9,66	0,325	0,330	0,740	0,680
9,96	0,410	0,340	0,782	0,710
10,23	0,490	0,360	0,830	0,750
10,80	0,610	0,400	0,920	0,800
11,70	0,690	0,420	0,966	0,850
12,23	0,690	0,415	0,960	0,850



TABLA A-3-5.

Cumplimiento de la ley de Beer para el ácido  $3\text{NO}_2\text{BHA}$  en disolución acuosa  $\text{pH} = 12.2$ ;  $\lambda = 265 \text{ nm}$ .

$3\text{NO}_2\text{BHA} \times 10^5$	A (265 nm)
1.0	0.133
2.0	0.245
3.0	0.357
4.0	0.477
5.0	0.577
6.0	0.693
7.0	0.812
8.0	0.924
9.0	1.055
10.0	1.138

TABLA A-3-6.

Cumplimiento de la ley de Beer del ácido 3BrBHA en disolución acuosa. pH = 12.20;  $\lambda = 273$  nm.

[ 3Br BHA ] . 10 <sup>5</sup>	A
2.5	0.116
5.0	0.243
7.5	0.371
10.0	0.483
15.0	0.732
17.5	0.852
20.0	0.980
25.0	1.222



TABLA A-3-7.

Cumplimiento de la ley de Beer para el ácido  $5\text{NO}_2\text{SHA}$  en disolución acuosa.  $\text{pH} = 12.2$ ;  $\lambda = 395 \text{ nm}$ .

$[5\text{NO}_2\text{SHA}]$	ppm $5\text{NO}_2\text{SHA}$	A
$1,0 \cdot 10^{-5}$	1.98	0.078
$2,0 \cdot 10^{-5}$	3,96	0.215
$3,0 \cdot 10^{-5}$	5,94	0.358
$4,0 \cdot 10^{-5}$	7.92	0.429
$5,0 \cdot 10^{-5}$	9.90	0.577
$6,0 \cdot 10^{-5}$	11.88	0.719
$7,0 \cdot 10^{-5}$	13.86	0.809
$8,0 \cdot 10^{-5}$	15.84	0.961
$9,0 \cdot 10^{-5}$	17.82	1.044
$1,0 \cdot 10^{-4}$	19.80	1.132

$$y = 0.0599 X - 0.0206$$

TABLA A-2-8.

Cumplimiento de la ley de Beer para el ácido 5BrSHA en disolución acuosa pH = 12.2;  $\lambda = 330$  nm.

[5BrSHA] . $10^5$	A
1.50	0.110
3.00	0.216
4.50	0.308
6.00	0.412
7.50	0.511
9.00	0.610
10.50	0.707
12.00	0.815
13.50	0.930
15.00	0.987



TABLA A-3-9.

Representación de Ringbom para el ácido 3NO<sub>2</sub>BHA en disolución acuosa. pH = 12.20;  $\lambda = 265$  nm; C = ppm de 3NO<sub>2</sub>BHA.

C	A	log C	%T	100 - % T
1.82	0.133	0.26	73.62	26.37
3.64	0.245	0.56	56.88	43.11
5.46	0.357	0.74	43.95	56.04
7.28	0.477	0.86	33.34	66.65
9.10	0.577	0.95	26.48	73.51
10.90	0.693	1.04	20.28	79.72
12.70	0.812	1.10	15.41	84.58
14.50	0.924	1.16	11.91	88.08
16.40	1.055	1.21	8.81	91.19
18.20	1.138	1.26	7.28	92.72

TABLA A-3-10.

Representación de Ringbom para el ácido 3BrSHA en disolución acuosa. pH = 12,2;  $\lambda = 273$  nm; C = ppm de 3BrSHA.

C	A	log C	% T	100 - % T
5,40	0,116	0,73	76,56	23,44
10,80	0,243	1,03	57,15	42,85
16,19	0,371	1,21	42,56	57,44
21,59	0,483	1,33	32,86	67,14
32,39	0,732	1,51	18,54	81,46
37,78	0,852	1,58	14,06	85,94
43,18	0,980	1,64	10,47	89,53
53,98	1,222	1,73	6,00	94,00



TABLA A-3-11.

Representación de Ringbom para el ácido  $5NO_2SHA$  en disolución acuosa  $pH = 12,2$ ;  $\lambda = 395$ ;  $C = ppm$  de  $5NO_2SHA$ .

C	A	log C	% T	100 - % T
1,81	0,078	0,26	83,56	16,44
3,62	0,215	0,56	60,95	39,05
5,43	0,358	0,73	43,85	56,42
7,24	0,429	0,86	37,24	62,76
9,05	0,577	0,96	26,49	73,51
10,86	0,719	1,04	19,10	80,90
12,67	0,809	1,10	15,52	84,48
14,48	0,961	1,16	10,94	89,06
16,29	1,044	1,21	9,04	90,96
18,10	1,132	1,26	7,38	92,62

TABLA A-3-12.

Representación de Ringbom para el ácido 5BrSHA en disolución acuosa. pH = 12.2;  $\lambda = 330$ . C = ppm de 5BrSHA.

C	A	log C	% T	100 - % T
3.47	0.110	0.54	77.62	22.37
6.96	0.216	0.84	60.81	39.18
10.43	0.308	1.02	49.20	50.79
13.91	0.412	1.14	38.72	61.27
17.39	0.511	1.24	30.83	69.17
20.87	0.610	1.32	24.54	75.45
24.34	0.707	1.39	19.63	80.36
27.82	0.815	1.44	15.31	84.68
31.30	0.930	1.49	11.75	88.25
34.78	0.987	1.54	10.30	89.69



TABLA A-5-1

Sistema Mn-3Br BHA-Adogén 464 en benceno. Variación de la absorbancia en función del pH (ajustado con HCl y NaOH).

pH	A	
	450 nm	530 nm
6.63	0.036	0.022
7.20	0.072	0.062
7.56	0.266	0.224
7.78	0.390	0.335
8.14	0.528	0.442
8.58	0.535	0.455
9.14	0.549	0.465
9.76	0.557	0.473
10.33	0.553	0.469
10.79	0.560	0.475
11.12	0.559	0.475
11.36	0.525	0.460
11.61	0.527	0.449
12.01	0.125	0.100
12.09	0.092	0.073
12.33	0.069	0.054

TABLA A-5-2

Influencia del tiempo de agitación sobre la formación del complejo Mn-3Br BHA.  $[Mn(II)] = 7,3 \cdot 10^{-5} M$ ,  $[3Br BHA] = 2,0 \cdot 10^{-3} M$ ;  $[Adogén 464] = 5,0 \cdot 10^{-3} M$ ;  $V_w/V_o = 2$ ;  $pH = 10,2$ ;  $\lambda_1 = 450 \text{ nm}$ ;  $\lambda_2 = 530 \text{ nm}$ .

Tiempo de agitación (min)	A	
	450 nm	530 nm
5	0,712	0,600
10	0,732	0,603
15	0,727	0,600
20	0,730	0,608
25	0,764	0,626
30	0,732	0,608



TABLA A-5-3

Sistema Mn-3Br BHA-Adogén 464 en benceno. Influencia de la concentración de reactivo.  $[Mn(II)] = 7.30 \cdot 10^{-5} M$   $[NaCl] = 0.1 M$ ;  $[Adogén\ 464] = 5 \cdot 10^{-3} M$ ;  $pH = 10.2$

ml 3 Br BHA $5 \cdot 10^{-3} M$	3 Br BHA Mn(II)	A	
		450 nm	530 nm
0.5	1.71	0.211	0.175
0.6	2.06	0.290	0.240
0.7	2.40	0.355	0.295
0.8	2.74	0.404	0.337
0.9	3.10	0.461	0.386
1.0	3.43	0.491	0.419
1.5	5.15	0.605	0.507
2.0	6.87	0.625	0.518
2.5	8.60	0.640	0.537
3.0	10.30	0.637	0.524
4.0	13.74	0.641	0.537
5.0	17.17	0.643	0.541
6.0	20.60	0.645	0.541

TABLA A-5-4

Sistema Mn-3BrBHA-Adogén 464 en benceno. Influencia de la concentración de Adogén 464. [Mn(II)] =  $7.30 \cdot 10^{-5}$  M; [3BrBHA] =  $7.5 \cdot 10^{-4}$  M; [NaCl] = 0.1M; pH = 10.2

Adogen 464 (M)	Razón molar Adogén/Mn(II)	A	
		450 nm	530 nm
$1.25 \cdot 10^{-5}$	0.17	0.060	0.057
$2.50 \cdot 10^{-5}$	0.34	0.093	0.087
$3.75 \cdot 10^{-5}$	0.52	0.116	0.112
$5.00 \cdot 10^{-5}$	0.69	0.153	0.141
$7.50 \cdot 10^{-5}$	1.03	0.226	0.204
$1.00 \cdot 10^{-4}$	1.38	0.274	0.257
$1.50 \cdot 10^{-4}$	2.06	0.443	0.415
$2.00 \cdot 10^{-4}$	2.75	0.522	0.486
$2.50 \cdot 10^{-4}$	3.44	0.628	0.560
$5.00 \cdot 10^{-4}$	6.88	0.681	0.581
$1.50 \cdot 10^{-3}$	20.63	0.675	0.577
$2.50 \cdot 10^{-3}$	34.40	0.686	0.584
$4.00 \cdot 10^{-3}$	55.02	0.670	0.580



TABLA A-5-5

Variación del porcentaje de extracción y del coeficiente de distribución del complejo Mn-3BrBHA-Adogén 464 en benceno con el pH.

pH	A (450 nm)	ppm Mn(II) (fase acuosa)	ppm Mn(II) (fase orgánica)	%E	log D
6.20	0.575	4.53	0.47	10.3	-0.98
6.68	0.576	4.53	0.47	10.3	-0.98
6.94	0.544	4.26	0.73	14.6	-0.76
7.46	0.464	3.60	1.40	28.0	-0.41
7.70	0.382	3.00	2.00	40.0	-0.17
7.84	0.318	2.53	2.46	49.0	-0.01
8.07	0.231	1.86	3.14	62.0	0.23
8.27	0.183	1.46	3.53	70.6	0.38
8.44	0.037	0.33	4.67	93.4	1.15
9.01	0.006	0.00	5.00	100.0	

TABLA A-5-6

Estequiometría del complejo Mn-3BrBHA en Adogén 464 -Benceno. Método de Asmus.  $[Mn(II)] = 7,30 \cdot 10^{-5} M$ ;  $[Adogén] = 5,0 \cdot 10^{-3} M$ , pH = 10,2;  $V_w/V_o = 2$ ;  $\lambda = 450 \text{ nm}$ ;  $\lambda = 530 \text{ nm}$ .

V(ml) 3Br BHA $5 \cdot 10^3 M$	A		1/A		1/V <sup>1/2</sup>	1/V	1/V <sup>2</sup>	1/V <sup>3</sup>	1/V <sup>4</sup>
	450 nm	520 nm	450 nm	530 nm					
0.5	0.211	0.175	4.74	5.71	1.41	2.00	4.00	8.00	16.00
0.6	0.290	0.240	3.45	4.16	1.29	1.67	2.72	4.63	7.70
0.7	0.355	0.295	2.81	3.39	1.19	1.41	2.04	2.91	4.16
0.8	0.404	0.337	2.47	2.97	1.12	1.25	1.56	1.95	2.44
0.9	0.461	0.386	2.17	2.59	1.05	1.11	1.23	1.37	1.52
1.0	0.495	0.419	2.02	2.39	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
2.0	0.625	0.518	1.60	1.93	0.70	0.50	0.25	0.12	0.06
3.0	0.637	0.524	1.57	1.91	0.57	0.33	0.11	0.04	0.01



TABLA A-5-7

Estequiometría del complejo Mn-3BrBHA en Adogén 464 benceno.  
 Método del cambio de equilibrio.  $[Mn(II)] = 7.30 \cdot 10^{-3} M$ ;  
 $[NaCl] = 0,1M$ ;  $[Adogén] = 5 \cdot 10^{-3} M$ ;  $pH = 10,2$ ;  $\lambda = 450 \text{ nm}$ ;  
 $L = 3BrBHA$

A	L	$\log \frac{A}{A_m - A}$	$\log (L)$
0.211	$1.25 \cdot 10^{-4}$	-0.31	-3.90
0.290	$1.50 \cdot 10^{-4}$	-0.09	-3.82
0.355	$1.75 \cdot 10^{-4}$	0.09	-3.76
0.404	$2.00 \cdot 10^{-4}$	0.22	-3.70
0.461	$2.25 \cdot 10^{-4}$	0.40	-3.65
0.495	$2.50 \cdot 10^{-4}$	0.52	-3.60
0.550	$2.90 \cdot 10^{-4}$	0.76	-3.54

TABLA A-5-8

Estequiometría de la asociación iónica Mn-3BrBHA : Adogén 464 . Método del cambio de equilibrio.  $A_m = 0.675$ ;  $[Mn(II)] = 7.30 \cdot 10^{-5} M$ ;  $[3BrBHA] = 7.5 \cdot 10^{-4} M$ ;  $[NaCl] = 0.1M$ ;  $pH = 10.2$ ;  $v_w/V_o = 2$ ;  $\lambda = 450 \text{ nm}$ ;  $L = \text{Adogén 464}$

A	L	$\log \frac{A}{A_m - A}$	$\log (L)$
0.080	$2.50 \cdot 10^{-5}$	-0.87	-4.90
0.116	$3.75 \cdot 10^{-5}$	-0.68	-4.73
0.153	$5.00 \cdot 10^{-5}$	-0.53	-4.60
0.226	$7.50 \cdot 10^{-5}$	-0.30	-4.43
0.274	$1.00 \cdot 10^{-4}$	-0.16	-4.30



TABLA A-5-9

Estequiometría de la asociación iónica [ Mn-3BrBHA ]:  
 [Adogén 464 ]. Método de Asmus. [ Mn(II) ] =  $7.30 \cdot 10^{-5}$  M; [ 3Br BHA ]  
 =  $7.5 \cdot 10^{-4}$  M; [ NaCl ] = 0.1 M; pH = 10,2;  $V_w/V_o = 2$ ;  $\lambda = 450$  nm

V(ml) Adogén $5 \cdot 10^{-3}$ M	A (450 nm)	1/A	$(1/V)^{\frac{1}{2}}$	(1/V)	$(1/V)^2$	$(1/V)^3$
0.50	0.080	12.50	1.41	2.00	4.00	8.00
0.75	0.116	8.62	1.15	1.33	1.77	2.35
1.00	0.153	6.53	1.00	1.00	1.00	1.00
1.30	0.175	5.71	0.87	0.76	0.58	0.44
1.50	0.226	4.42	0.81	0.66	0.43	0.29
2.00	0.274	3.65	0.70	0.50	0.25	0.12
2.50	0.325	3.07	0.63	0.40	0.16	0.06

TABLA A-5-10

Estequiometría de la asociación iónica [Mn-3BrBHA] : [Adogén 464]. Método de Bent-French. [3BrBHA] =  $7.5 \cdot 10^{-4}$  M; [Mn(II)] =  $7.28 \cdot 10^{-5}$  M; pH = 10.2.  $V_w/V_o = 2$ ;  $\lambda = 450$  nm.

[Adogén 464] (M)	A (450 nm)	log [Adogén 464]	log A
$2.50 \cdot 10^{-5}$	0.080	-4.60	1.10
$3.75 \cdot 10^{-5}$	0.116	-4.42	-0.93
$5.00 \cdot 10^{-5}$	0.153	-4.30	-0.815
$7.50 \cdot 10^{-5}$	0.226	-4.12	-0.65
$1.00 \cdot 10^{-4}$	0.274	-4.00	-0.56
$1.50 \cdot 10^{-4}$	0.443	-3.82	-0.35



TABLA A-6-1

Cumplimiento de la ley de Beer de la asociación iónica  
 [Mn-3BrBHA]: [Adogén 464] en benceno. [3BrBHA] =  $7.5 \cdot 10^{-4}$  M;  
 [NaCl] = 0.1M [Adogén] =  $5 \cdot 10^{-3}$  M; pH = 10.2; Vw/Vo = 2.

V(ml) de Mn(II) $3.64 \cdot 10^{-4}$ M	ppm Mn(II)	A	
		450 nm	530 nm
0.5	0.5	0.091	0.075
1.0	1.0	0.176	0.150
2.0	2.0	0.341	0.293
3.0	3.0	0.518	0.447
4.0	4.0	0.676	0.583
5.0	5.0	0.836	0.722
6.0	6.0	1.018	0.879





TABLA A-6-3

Representación de Ringbom para la asociación iónica Mn(II) -  
3Br BHA-Adogén; pH = 10,2;  $\lambda = 530 \text{ nm}$ ;  $V_w/V_o = 2$

pp m de Mn(II)	Log C	A	% T	100-%T
0,5	-0,301	0,075	84,14	15,86
1,0	0,00	0,150	70,79	29,21
2,0	0,301	0,293	50,93	49,07
3,0	0,477	0,447	35,73	64,27
4,0	0,602	0,583	26,12	73,88
5,0	0,699	0,722	18,96	81,04
6,0	0,778	0,879	13,21	86,78

TABLA A-6-4

Asociación iónica [ Mn- 3BrBHA ] [ Adogén 464 ] en benceno.  
Interferencias.

Ión extraño	ppm	A		Error (%)	
		450 nm	530 nm	450 nm	530 nm
- -	- -	0.497	0.433	- -	- -
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100	0.498	0.424	0.2	-2.0
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	100	0.500	0.435	0.6	0.4
Ac <sup>-</sup>	100	0.493	0.429	-0.8	-0.9
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>=</sup>	100	0.493	0.429	-0.8	-0.9
F <sup>-</sup>	100	0.474	0.412	-4.6	-4.8
Cl <sup>-</sup>	100	0.480	0.413	-3.4	-4.6
Br <sup>-</sup>	100	0.497	0.428	0.0	-1.1
I <sup>-</sup>	100	0.498	0.428	0.2	-1.1
CN <sup>-</sup>	100	0.484	0.426	-2.6	-1.6
PO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>-</sup>	100	0.509	0.438	2.4	1.1
Tl(I)	100	0.505	0.434	1.6	0.2
Tl(III)	100	0.539	0.453	8.4	4.6
Al(III)	100	0.547	0.456	8.4	5.3
	50	0.505	0.450	1.6	3.9
UO <sub>2</sub> (II)	2	0.521	0.446	4.8	3.0
	25	0.496	0.415	-0.2	-4.1
	50	0.507	0.416	2.0	-3.9
	100	0.418	0.306	-15.9	-29.0



TABLA A-6-4. (Cont.)

Asociación iónica [ Mn-3BrBHA ]: [ Adogén 464 ] en benceno.  
Interferencias.

Ión extraño	ppm	A		Error (%)	
		450 nm	530 nm	450 nm	530 nm
CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	100	0.402	0.345	-19.1	-20.3
	50	0.512	0.442	3.0	2.0
Pb(II)	50	0.226	0.151	-54.5	-65.0
	25	0.518	0.441	4.2	1.8
Cd(II)	50	0.446	0.384	-10.2	-11.3
	25	0.520	0.452	4.6	4.3
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100	0.364	0.314	-26.7	-27.5
	50	0.416	0.360	-16.3	-16.8
	25	0.450	0.390	-9.4	-9.9
Cu(II)	10	0.476	0.404	-4.2	-6.7
	1	0.511	0.439	2.8	+1.3
	5	0.501	0.421	0.8	-2.7
	10	0.519	0.437	4.4	0.9
	25	0.415	0.346	-16.5	-20.0
	50	0.210	0.153	-57.7	-64.6
Ag(I)	100	0.638	0.448	28.4	3.4
	50	0.643	0.453	29.4	4.6
	25	0.643	0.452	29.4	4.3
	10	0.608	0.460	22.3	6.2
	5	0.500	0.430	0.6	0.7
	1	0.486	0.419	-2.2	-3.1

TABLA A-6-4 (Cont.)

Asociación iónica [Mn- 3BrBHA] [Adogén 464] en benceno.  
Interferencias.

Ión extraño	ppm	A		Error (%)	
		450 nm	530 nm	450 nm	530 nm
Cr(III)	2	0.183	0.150	-63.2	-65.3
	1	0.227	0.193	-64.3	-55.4
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100	0.292	0.248	-41.2	-42.7
	25	0.469	0.401	-5.6	-7.8
	10	0.489	0.421	-1.6	-2.7
	2	0.472	0.413	-5.0	-4.6
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100	0.433	0.376	-12.7	-12.9
	50	0.353	0.304	-29.0	-29.5
	25	0.465	0.406	-6.4	-6.0
	10	0.490	0.432	-1.4	-0.2
	5	0.466	0.411	-6.0	-0.7
	2	0.494	0.436	-0.6	-0.7
	1	0.466	0.411	-6.2	-5.0
BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	100	0.455	0.403	-8.4	-6.9
	50	0.447	0.393	-10.0	-9.2
	2	0.447	0.418	-10.0	-3.5
	1	0.486	0.423	-2.2	-2.3
EDTA	100				
	1	0.453	0.392	-8.7	-9.3
SCN <sup>-</sup>	25	0.283	0.232	-43.0	-46.4
	5	0.435	0.372	-12.4	-14.0
	1	0.448	0.386	-9.8	-10.8



TABLA A-6-4. (Cont.)

Asociación iónica [Mn -3BrBHA] [Adogén 464] en benceno.  
Interferencias.

Ión extraño	ppm	A		Error (%)	
		450 nm	530 nm	450 nm	530 nm
VO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	25	0.347	0.276	-30.2	-36.2
	5	0.598	0.522	20.3	20.5
	2	0.520	0.455	4.6	5.0
Co(II)	50	0.188	0.161	-62.2	-62.8
	5	0.461	0.398	-7.2	-8.0
	2	0.477	0.385	-4.0	-11.0
Fe(III)	50	2.387	1.177	380.0	171.0
	5	0.415	0.321	-16.5	-25.8
	2	0.518	0.419	4.2	3.2
Mo(VI)	2	0.577	0.433	16.1	0.0
	1	0.503	4.26	1.2	
Ni(II)	50	0.226	0.151	-54.5	-65.0
	2	0.542	0.452	9.0	4.3
	1	0.473		-4.8	
Fe(II)	1	0.566	0.457	13.9	7.8
Ti(IV)	2	0.751	0.301	51.1	-30.4
	1	0.425	0.361	-14.5	-16.6
Ce(IV)	100	1.502	0.920	202.0	112.0
	50	1.388	0.832	179.0	92.0
	1	0.333	0.265	-33.0	-38.7

TABLA A-6-5

Sistema Mn- 3BrBHA- Adogén 464 en benceno. Límite de detección. pH = 10,2.

A		ppm	
450 nm	530 nm	450 nm	530 nm
0,012	0,008	0,069	0,053
0,008	0,005	0,046	0,033
0,009	0,005	0,052	0,033
0,008	0,006	0,046	0,040
0,007	0,004	0,041	0,027
0,008	0,006	0,046	0,040
0,006	0,003	0,035	0,020
$\bar{x} = 0,047$ $\lambda = 450 \text{ nm}$ $\sigma_{n-1} = 0,010$		$\bar{x} = 0,035$ $\lambda = 530 \text{ nm}$ $\sigma_{n-1} = 0,011$	



TABLA A-7-1.

Sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno. Variación de la absorbancia en función del pH. Razón molar 5BrSHA / V(V) = 2; [5BrSHA] =  $2,0 \cdot 10^{-4}$  M; [V(V)] =  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M; [Adogén 464] =  $10^{-2}$  M;  $V_w/V_o = 2$ .

pH	A (620 nm)	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)
2,44	0,990	620
3,00	1,035	620
3,71	1,057	615
4,62	0,960	610
4,91	1,005	610
5,08	0,900	600
5,94	0,990	590
6,50	0,765	570
7,36	0,705	570
8,08	0,705	570
9,06	0,765	570
9,99	0,705	580
11,28	0,240	590

TABLA A-7-2.

Sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno. Variación de la absorbancia en función del pH. 5BrSHA / V(V) = 10; [5BrSHA] =  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M; [V(V)] =  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M; [Adogén 464] =  $10^{-2}$  M;  $V_w/V_o = 2$

pH	$\lambda_{\text{max}}$	A		
		560 nm	595 nm	620 nm
0,90	610	0,870	0,990	0,994
1,75	605	1,050	1,155	1,150
2,84	560	1,320	1,230	1,081
3,70	555	1,035	0,915	0,788
5,90	560	1,200	1,065	0,915
7,80	570	1,125	1,095	0,975
10,40	590	0,795	0,840	0,780
11,94	595	0,075	0,075	0,075



TABLA A-7-3

Sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno. Variación de la absorbancia en función del pH. R/V(V) = 40; [5BrSHA] =  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ; [V(V)] =  $4,9 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ; [Adogén 464] =  $10^{-2} \text{M}$ ;  $V_w/V_o=2$ .

pH	A			$\lambda_{\text{max}}$
	560	595	620	
1,70	0,510	0,470	0,410	560
3,20	0,590	0,550	0,490	560
4,85	0,610	0,550	0,480	560
6,00	0,540	0,480	0,400	555
7,00	0,490	0,455	0,400	560
9,30	0,480	0,510	0,480	590
10,5	0,125	0,130	0,120	587

TABLA A-7-4

Sistema V (V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno. Influencia de la concentración de reactivo.  $[V (V)] = 5,9 \cdot 10^{-5}$  M;  $[Adogén 464] = 10^{-2}$  M;  $[NaCl] = 0,1$  M;  $pH = 3,9$ ;  $V_w/V_o = 2$ ;  $\lambda = 620$  mm.

[ 5BrSHA ] M	[5BrSHA] / [V(V) ]	A
$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,49	0,252
$4,0 \cdot 10^{-5}$	0,66	0,363
$7,5 \cdot 10^{-5}$	1,25	0,577
$1,0 \cdot 10^{-4}$	1,66	0,704
$1,5 \cdot 10^{-4}$	2,50	0,805
$2,0 \cdot 10^{-4}$	3,33	0,800
$3,0 \cdot 10^{-4}$	5,00	0,796
$4,0 \cdot 10^{-4}$	8,30	0,760



TABLA A-7-5

Sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno. Influencia de la concentración de Adogén.  $[V(V)] = 5,9 \cdot 10^{-5}$  M;  $[5BrSHA] = 2 \cdot 10^{-4}$  M;  $[NaCl] = 0,1$  M; pH = 3,9;  $V_w/V_o = 2$ ;  $\lambda = 620$  nm.

[Adogén 464] M	Razón molar Adogén/V(V)	A
$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,10	0,003
$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,20	0,012
$4,8 \cdot 10^{-5}$	0,40	0,149
$7,2 \cdot 10^{-5}$	0,61	0,603
$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,95	0,575
$2,3 \cdot 10^{-4}$	1,91	0,761
$4,5 \cdot 10^{-4}$	3,83	0,773
$6,8 \cdot 10^{-4}$	5,74	0,785
$9,0 \cdot 10^{-4}$	7,67	0,807
$1,1 \cdot 10^{-3}$	9,57	0,804
$2,0 \cdot 10^{-3}$	16,97	0,773
$2,5 \cdot 10^{-3}$	21,22	0,784
$3,0 \cdot 10^{-3}$	25,47	0,812
$4,0 \cdot 10^{-3}$	33,95	0,800
$6,0 \cdot 10^{-3}$	50,90	0,797
$8,0 \cdot 10^{-3}$	67,90	0,799
$1,0 \cdot 10^{-2}$	84,90	0,789

TABLA A-7-6

Estequiometría del complejo V(V)-5BrSHA en Adogén 464 benceno. Método de Job.  $[5\text{BrSHA}] + [\text{V(V)}] = 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$ ;  $[\text{Adogén 464}] = 10^{-2} \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 3,9$ ;  $V_w/V_o = 5$ ;  $\lambda = 620 \text{ nm}$ .

[ 5BrSHA ]	[ V(V) ]	[5BrSHA ]/ [V(V)]	A
$6,0 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	1/9	0,113
$1,2 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	2/8	0,211
$1,8 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	3/7	0,329
$2,4 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	4/6	0,407
$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	5/5	0,503
$3,6 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	6/4	0,552
$4,2 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	7/3	0,524
$4,8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	8/2	0,397
$5,4 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	9/1	0,220



TABLA A-7-7

Estequiometría del complejo V(V)-5BrSHA en Adogén 464-benceno. Método de Yoe-Jones.  $[V(V)] = \text{cte} = 2,35 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[Adogén\ 464] = 10^{-3} \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 3,9$ ;  $V_w/V_o = 5$ ;  $\lambda = 620 \text{ nm}$

[5BrSHA ]	[ 5BrSHA ]/ [V(V)]	A
$4,0 \cdot 10^{-6}$	0,17	0,097
$8,0 \cdot 10^{-6}$	0,34	0,154
$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,50	0,226
$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,68	0,349
$2,4 \cdot 10^{-5}$	1,02	0,410
$3,2 \cdot 10^{-5}$	1,36	0,553
$4,0 \cdot 10^{-5}$	1,69	0,640
$4,8 \cdot 10^{-5}$	2,00	0,711
$6,4 \cdot 10^{-5}$	2,71	0,78
$8,0 \cdot 10^{-5}$	3,39	0,756
$9,6 \cdot 10^{-5}$	4,06	0,804
$1,1 \cdot 10^{-4}$	4,75	0,775

TABLA A-7-8.

Estequiometría del complejo V(V)-5BrSHA en disolución de Adogén 464. Método de Yoe-Jones.  $[5\text{BrSHA}] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .  $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$ .  $[\text{Adogén 464}] = 10^{-3} \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 3,9$ ;  $V_w/V_o = 2$ ;  $\lambda = 620 \text{ nm}$ .

$[V(V)]$	$[V(V)]/[5\text{BrSHA}]$	A
$5,9 \cdot 10^{-6}$	0,04	0,064
$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,08	0,132
$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,16	0,333
$2,9 \cdot 10^{-5}$	0,20	0,368
$3,5 \cdot 10^{-5}$	0,24	0,445
$4,7 \cdot 10^{-5}$	0,32	0,607
$5,9 \cdot 10^{-5}$	0,40	0,755
$7,1 \cdot 10^{-5}$	0,48	0,829
$8,8 \cdot 10^{-5}$	0,60	0,885
$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,72	0,977
$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,95	1,085
$1,7 \cdot 10^{-4}$	1,20	1,042
$2,1 \cdot 10^{-4}$	1,45	1,012
$2,4 \cdot 10^{-4}$	1,60	0,944
$2,6 \cdot 10^{-4}$	1,76	0,917
$2,8 \cdot 10^{-4}$	1,92	0,848
$3,1 \cdot 10^{-4}$	2,08	0,804



TABLA A-7-9

Estequiometría de la asociación iónica V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno . Método de Yoe-Jones.  $[V(V)] = 4,9 \cdot 10^{-5}$  M;  $[5BrSHA] = 2 \cdot 10^{-4}$  M;  $[NaCl] = 0,1$  M; pH = 3,9;  $V_w/V_o = 1$ ;  $\lambda = 620$  nm.

[Adogén 464 ]	[Adogén] / [V(V)]	A
$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,20	0,050
$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,41	0,098
$3,0 \cdot 10^{-5}$	0,61	0,133
$4,0 \cdot 10^{-5}$	0,82	0,251
$5,0 \cdot 10^{-5}$	1,02	0,311
$6,0 \cdot 10^{-5}$	1,22	0,336
$7,0 \cdot 10^{-5}$	1,43	0,344
$8,0 \cdot 10^{-5}$	1,63	0,343
$9,0 \cdot 10^{-5}$	1,84	0,346
$1,0 \cdot 10^{-4}$	2,04	0,347

TABLA A-7-10

Estequiometría de la asociación iónica V(V)-5BrSHA-Adogén  
 464 en benceno. Método de Asmus.  $[V(V)] = 4,9 \cdot 10^{-5}$  M;  
 $[5BrSHA] = 2 \cdot 10^{-4}$  M; pH = 3,9;  $V_w/V_o = 1$ ;  $\lambda = 620$  nm.

V(ml) Adogén $10^{-4}$ M	A	1/A	1/V	$(1/V)^2$	$(1/V)^3$
0,5	0,025	40,0	2,00	4,00	8,00
1,0	0,050	20,0	1,00	1,00	1,00
1,5	0,082	12,0	0,66	0,43	0,29
2,0	0,098	10,0	0,50	0,25	0,12
2,5	0,140	7,1	0,40	0,16	0,06



TABLA A-7-11.

Variación del porcentaje de extracción y del coeficiente de distribución del complejo V(V)-5BrSHA Adogén 464 en benceno con el pH.

pH	A	ppm V(V) (fase acuosa)	ppm V(V) (fase orgánica)	%E	log D
0,16	0,167	2,67	0,58	17,78	-0,66
0,26	0,157	2,51	0,74	22,70	-0,53
0,46	0,145	2,32	0,93	28,60	-0,40
0,49	0,132	2,11	1,14	35,00	-0,27
0,54	0,130	2,08	1,17	36,00	-0,25
1,02	0,071	1,14	2,11	65,00	0,27
1,37	0,039	0,62	2,63	80,80	0,62
1,44	0,034	0,54	2,71	83,26	0,70
1,82	0,015	0,24	3,01	92,60	1,09

TABLA A-7-12

Influencia del tiempo de agitación en la absorbancia del sistema V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno.- [V(V)] =  $5,9 \cdot 10^{-5}$  M; [5BrSHA] =  $2,0 \cdot 10^{-4}$  M; [NaCl] = 0,1 M; [Adogén 464]  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M; pH = 3,9;  $\lambda$  620 nm.

tiempo de agitación (minutos)	2	5	10	15
A	0,703	0,759	0,763	0,757



TABLA A-8-1

Cumplimiento de la ley de Beer de la asociación iónica [V(V)-5BrSHA]:Adogén 464] en benceno. [5BrSHA] =  $8 \cdot 10^{-5}$  M; [NaCl] = 0,1 M; [Adogén 464] =  $10^{-3}$  M; pH = 3,9;  $V_w/V_0 = 5$ ;  $\lambda = 620$  nm.

V(ml) de V(V)	ppm V(V)	Razón molar 5BrSHA/V(V)	A
0,5	0,1	40,8	0,078
1,0	0,2	20,4	0,144
2,0	0,4	10,2	0,277
3,0	0,6	6,9	0,414
4,0	0,8	5,1	0,523
6,0	1,2	3,4	0,748
8,0	1,6	2,5	0,937
10,0	2,0	2,0	1,027

TABLA A-8-2

Cumplimiento de la ley de Beer de la asociación iónica [ V(V) 5BrSHA ]: [Adogén 464] en benceno.  $[5BrSHA] = 1,47 \cdot 10^{-4} M$ ;  $[NaCl] = 0,1 M$ ;  $[Adogén 464] = 10^{-3} M$ ;  $pH = 3,9$ ;  $V_w/V_o = 2$ ;  $\lambda = 620 \text{ nm}$ .

V(ml)	V(V) $2,35 \cdot 10^{-4} M$	ppm V(V)	Razón molar 5BrSHA/V(V)	A
0,25		0,3	24,9	0,064
0,50		0,6	12,5	0,132
1,00		1,2	6,2	0,333
1,25		1,5	5,0	0,368
1,50		1,8	4,1	0,445
2,00		2,4	3,1	0,607
2,50		3,0	2,5	0,755
3,00		3,6	2,1	0,829



TABLA A-8-3.

Representación de Ringbom para la asociación iónica V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno.  $[5\text{BrSHA}] = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[\text{Adogén } 464] = 10^{-3} \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 3,9$ ;  $V_w/V_o = 5$ ;  $\lambda = 620 \text{ nm}$ .

ppm V(V)	A	log C	% T	100 - % T
0,1	0,078	-1,00	83,57	16,43
0,2	0,144	-0,70	71,78	28,22
0,4	0,277	-0,40	52,85	47,15
0,6	0,414	-0,22	38,55	61,45
0,8	0,523	-0,10	30,00	70,00
1,2	0,748	0,07	17,87	82,13
1,6	0,937	0,20	11,57	88,43
2,0	1,027	0,30	9,40	90,60

TABLA A-8-4.

Representación de Ringbom para la asociación iónica V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno.  $[5\text{BrSHA}] = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ;  $[\text{Adogén 464}] = 10^{-3} \text{M}$ ;  $\text{pH} = 3,9$ ;  $V_w/V_o = 2$ ;  $\lambda = 620 \text{ nm}$ .

ppm V(V)	A	log C	% T	100 - % T
0,3	0,064	-0,52	86,30	13,70
0,6	0,132	-0,22	73,79	26,21
1,2	0,333	0,08	46,45	53,55
1,5	0,368	0,18	42,85	57,15
1,8	0,445	0,25	35,89	64,11
2,4	0,607	0,38	24,71	75,29
3,0	0,755	0,48	17,57	82,43
3,6	0,829	0,55	14,83	85,17



TABLA A-8-5

Asociación iónica [V(V)-5rSHA] : [ Adogén 464 ] en benceno.  
Interferencias.

Ión extraño	ppm	A	error %
---	---	0,674	---
NO <sub>3</sub>	100	0,644	-4,45
SO <sub>4</sub>	100	0,703	4,30
Ac <sup>-</sup>	100	0,645	-4,30
CO <sub>3</sub>	100	0,641	-4,90
I <sup>-</sup>	100	0,640	-5,04
Br <sup>-</sup>	100	0,662	-1,78
Cl <sup>-</sup>	100	0,643	-4,60
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100	0,365	-45,85
	20	0,650	-3,56
Pb (II)	100	0,666	-1,19
Hg(I)	100	0,355	-47,33
	20	0,671	-0,45
Tl (I)	100	0,664	-1,48
Cd (II)	100	0,602	-10,68
	80	0,647	-4,00
Zn (II)	100	0,642	-4,74
Ni (II)	100	0,641	-4,90
Mg (II)	100	0,641	-4,90
W (VI)	10	0,387	-42,58
	2	0,609	-9,64
	1	0,596	-11,57
Mn (II)	100	0,606	-10,09
	80	0,619	-8,16
	60	0,580	-13,95
	40	0,640	-5

TABLA A-8-5 (cont.)

Cu (II)	20	0,527	-21,81
	4	0,565	-16,17
	2	0,650	-3,56
Mo (VI)	20	0,026	-96,14
	2	0,055	-91,84
	1	0,078	-88,43
Ti (IV)	8	0,410	-39,17
	2	0,444	-34,12
	1	0,460	-31,75
UO <sub>2</sub> (II)	2	0,638	-5,34
	4	0,637	-5,49
	8	0,701	4,01
Co (II)	4	0,623	-7,57
	2	0,688	+2,08
Fe (II)	4	0,610	-9,49
	2	0,643	-4,60
Ce (IV)	50	0,587	-12,91
	20	0,628	-6,82
	8	0,637	-5,50
	4	0,646	-4,15
Ce (III)	8	0,636	-5,64
	20	0,643	-4,60
	50	0,620	-8,01
Rh (IV)	8	0,600	-10,90
	4	0,634	-5,90



TABLA A-8-6

Asociación iónica V(V)-5BrSHA-Adogén 464 en benceno. Límite de detección.  $[5\text{BrSHA}] = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $V_w/V_o = 5$ ;  $\lambda = 620 \text{ nm}$ .

A	ppm aparentes
0,004	$6,54 \cdot 10^{-3}$
0,004	$6,54 \cdot 10^{-3}$
0,006	$9,78 \cdot 10^{-3}$
0,004	$6,54 \cdot 10^{-3}$
0,004	$6,54 \cdot 10^{-3}$
0,005	$8,15 \cdot 10^{-3}$
0,006	$9,78 \cdot 10^{-3}$
0,004	$6,54 \cdot 10^{-3}$

$$\bar{X} = 7,55 \cdot 10^{-3}$$

$$\sigma = 1,48 \cdot 10^{-3}$$

TABLA A-8-7

Cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer. Método ASTM.  
Aplicación a la determinación de V(V) en petróleos.  $[V(V)] = 1,28 \cdot 10^{-3} M$ ;  $\lambda = 436 \text{ nm}$ .

ppm V(V)	A
6,50	0,156
9,75	0,238
13,00	0,318
19,50	0,480
26,00	0,638



TABLA A-9-1

Sistema Fe(III)- 3NO<sub>2</sub>BHA - Adogén 464 en benceno. Variación de la absorbancia en función del pH (ajustado con HCl y NaOH). [Fe(III)] = 7.2.10<sup>-5</sup>M; [3NO<sub>2</sub> BHA]= 8.0.10<sup>-4</sup>M; [NaCl] = 0.1M; λ = 438 nm.

pH	A
0.57	0.163
0.95	0.256
1.50	0.499
1.96	0.818
2.30	0.772
2.75	0.781
3.05	0.801
3.30	0.773
3.96	0.777
4.80	0,735
6.00	0,635
7.43	0,619
8.50	0,580
10.10	0.561
11.30	0.700

TABLA A-9-2

Sistema Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA-Adogén 464 en benceno. Variación del máximo de absorción en función del pH. [Fe(III)]=7,2. 10<sup>-5</sup>M; [3NO<sub>2</sub>BHA ]= 8,0.10<sup>-4</sup>M; [NaCl]= 0,1M.

pH	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)
0,95	438
1,50	438
1,96	438
2,75	436
3,05	436
3,96	436
4,80	430
6,00	405
7,43	415
8,50	430
10,10	460
11,30	455



TABLA A-9-3

Sistema Fe(III)-3NO<sub>2</sub> BHA-Adogén 464 en benceno. Influencia de la concentración de reactivo. [Fe(III)] = 7.2.10<sup>-5</sup>M; [NaCl] = 0.1M; [Adogén 464] = 10<sup>-2</sup>M; pH = 3.3; λ = 438 nm; Vw/Vo = 2

3NO <sub>2</sub> BHA 10 <sup>-5</sup> M	[3NO <sub>2</sub> BHA]/[Fe(III)]	A
2.5	0.35	0.071
5.0	0.70	0.117
7.5	1.05	0.188
10.0	1.40	0.263
12.5	1.75	0.342
15.0	2.10	0.416
17.5	2.45	0.495
20.0	2.80	0.541
25.0	3.50	0.583
37.5	5.25	0.728
43.7	6.12	0.763
50.0	7.00	0.772
75.0	10.50	0.790
100.0	14.00	0.786
125.0	17.50	0.772

TABLA A-9-4

Sistema Fe(III)-3NO<sub>2</sub> BHA-Adogén 464 en benceno. Influencia de la concentración de Adogén. [Fe(III)] = 7.2.10<sup>-5</sup>M; 3NO<sub>2</sub>BHA = 7.5.10<sup>-4</sup>M. [NaCl] = 0.1M; pH = 3.3; λ = 438 nm; Vw/Vo = 2

Adogén 464 .10 <sup>-5</sup> M	Razón molar Adogén/Fe(III)	A
6	0.42	0.019
7	0.49	0.108
8	0.55	0.138
9	0.62	0.175
10	0.69	0.240
20	1.39	0.343
30	2.08	0.470
40	2.78	0.569
50	3.47	0.674
60	4.17	0.643
70	4.86	0.727
80	5.55	0.757
90	6.62	0.767
100	6.90	0.803
200	13.90	0.803



TABLA A-9-5

Variación del porcentaje de extracción y del coeficiente de distribución del complejo Fe(III) - 3 NO<sub>2</sub> BHA-Adogén 464 en benceno con el pH.

A	pH	ppm Fe(w)	ppm Fe (o)	%E	log D
0,630	0,57	6,36	1,64	20,50	-0,59
0,502	0,76	5,02	2,98	37,25	-0,23
0,404	0,95	4,00	4,00	50,00	0,00
0,266	1,10	2,55	5,45	68,10	0,33
0,160	1,26	1,44	6,56	82,00	0,66
0,052	1,63	0,31	7,69	96,10	1,39
0,038	1,77	0,17	7,83	97,90	1,66
0,032	2,18	0,10	7,90	98,90	1,90

Fe(w) = Concentración en fase acuosa;

Fe(o) = Concentración en fase orgánica

TABLA A-9-6

Estequiometría del complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA en Adogén-benceno. Método del cambio de equilibrio [Fe(III)] = 7,2.10<sup>-5</sup>M; [NaCl] = 0,1 M; [Adogén 464] = 10<sup>-2</sup>M; pH = 3,3; λ = 438 nm

A	L	log $\frac{A}{A_m - A}$	log L
0,117	5,0.10 <sup>-5</sup>	-0,76	-4,30
0,188	7,5.10 <sup>-5</sup>	-0,51	-4,12
0,263	1,0.10 <sup>-4</sup>	-0,31	-4,00
0,342	1,3.10 <sup>-4</sup>	-0,12	-3,90
0,416	1,5.10 <sup>-4</sup>	0,03	-3,82
0,495	1,8.10 <sup>-4</sup>	0,21	-3,74
0,573	2,0.10 <sup>-4</sup>	0,40	-3,70



TABLA A-9-7

Estequiometría del complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA en Adogén 464-Benceno. Método de Yoe-Jones. [Fe(III)] = cte. = 7,16.10<sup>-5</sup> M; [Adogén] = 10<sup>-2</sup> M; [NaCl] = 0,1 M; pH = 3,3; Vw/Vo = 2; λ = 438 nm

[ 3NO <sub>2</sub> BHA ]	[3NO <sub>2</sub> BHA/ [Fe(III) ]	A
2,50.10 <sup>-5</sup>	0,35	0,071
5,00.10 <sup>-5</sup>	0,70	0,117
7,50.10 <sup>-5</sup>	1,05	0,188
1,00.10 <sup>-4</sup>	1,40	0,263
1,25.10 <sup>-4</sup>	1,75	0,342
1,50.10 <sup>-4</sup>	2,20	0,416
1,75.10 <sup>-4</sup>	2,45	0,495
2,00.10 <sup>-4</sup>	2,80	0,573
2,50.10 <sup>-4</sup>	3,50	0,637
3,12.10 <sup>-4</sup>	4,40	0,725
3,75.10 <sup>-4</sup>	5,23	0,728
4,37.10 <sup>-4</sup>	6,10	0,763
5,00.10 <sup>-4</sup>	7,00	0,772
7,50.10 <sup>-4</sup>	10,50	0,790
1,00.10 <sup>-3</sup>	14,00	0,786
1,25.10 <sup>-3</sup>	17,50	0,772
1,50.10 <sup>-3</sup>	21,00	0,803
1,75.10 <sup>-3</sup>	24,50	0,805
2,00.10 <sup>-3</sup>	28,00	0,801



Bibliografía

TABLA A-9-8

Estequiometría del complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub> BHA en Adogén 464 - benceno. Método de Yoe-Jones. [3NO<sub>2</sub> BHA] = cte. = 7.5.10<sup>-4</sup>M; [NaCl] = 0.1M; pH = 3.3; Vw/Vo = 1; λ = 438 nm.

[Fe(III)]	[3NO <sub>2</sub> BHA] / [Fe(III)]	A
8.96.10 <sup>-6</sup>	83.70	0.060
1.79.10 <sup>-5</sup>	41.90	0.113
2.70.10 <sup>-5</sup>	27.77	0.152
3.58.10 <sup>-5</sup>	20.95	0.198
5.38.10 <sup>-5</sup>	13.94	0.294
7.17.10 <sup>-5</sup>	10.46	0.397
8.06.10 <sup>-5</sup>	9.30	0.445
8.96.10 <sup>-5</sup>	8.37	0.490
1.25.10 <sup>-4</sup>	6.00	0.705
1.79.10 <sup>-4</sup>	4.18	0.886
2.69.10 <sup>-4</sup>	2.79	1.067
3.58.10 <sup>-4</sup>	2.09	1.048
4.48.10 <sup>-4</sup>	1.60	0.995
5.38.10 <sup>-4</sup>	1.39	1.057
7.17.10 <sup>-4</sup>	1.04	0.990
8.06.10 <sup>-4</sup>	0.93	1.014
8.96.10 <sup>-4</sup>	0.83	0.997



TABLA A-9-9

Estequiometría del complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub> BHA en Adogén 464 - benceno. Método de Job. [3NO<sub>2</sub> BHA] + [Fe(III)] = 1.8.10<sup>-5</sup> M; [NaCl] = 0.1M; [Adogén 464] = 10.<sup>-2</sup> M; pH = 3.3; Vw/Vo = 5; λ = 438 nm.

[ 3NO <sub>2</sub> BHA ]	[ Fe(III) ]	[ 3NO <sub>2</sub> BHA ]/[ Fe(III) ]	A
1.80.10 <sup>-6</sup>	1.62.10 <sup>-5</sup>	1/9	0.057
3.60.10 <sup>-6</sup>	1.44.10 <sup>-5</sup>	2/8	0.152
5.40.10 <sup>-6</sup>	1.26.10 <sup>-5</sup>	3/7	0.262
7.20.10 <sup>-6</sup>	1.08.10 <sup>-5</sup>	4/6	0.380
9.00.10 <sup>-6</sup>	9.00.10 <sup>-6</sup>	5/5	0.506
1.08.10 <sup>-5</sup>	7.20.10 <sup>-6</sup>	6/6	0.604
1.26.10 <sup>-5</sup>	5.40.10 <sup>-6</sup>	7/3	0.714
1.44.10 <sup>-5</sup>	3.60.10 <sup>-6</sup>	8/2	0.756
1.53.10 <sup>-5</sup>	2.70.10 <sup>-6</sup>	8.5/1.5	0.615
1.62.10 <sup>-5</sup>	1.80.10 <sup>-6</sup>	9/1	0.463
1.71.10 <sup>-5</sup>	9.00.10 <sup>-7</sup>	9.5/0.5	0.246

TABLA A-9-10

Estequiometría de la asociación iónica Fe(III)-3NO<sub>2</sub>  
 BHA-Adogén 464 en benceno. Método de Yoe-Jones. [Fe(III)] =  
 7,2.10<sup>-5</sup> M; [3NO<sub>2</sub> BHA] = 7,5.10<sup>-4</sup> M; pH = 3,3; Vw/Vo = 2;  
 λ = 438 nm.

<u>moles Adogén</u> moles Fe(III)	A
0,42	0,080
0,49	0,108
0,56	0,138
0,63	0,175
0,80	0,240
1,40	0,343
2,10	0,470
2,80	0,569
3,50	0,674



TABLA A-9-11

Estequiometría de la asociación iónica Fe(III)-3NO<sub>2</sub> BHA-Adogén 464 en benceno. Método de Asmus. [Fe(III)] = 7,3.10<sup>-5</sup> M; [3NO<sub>2</sub> BHA] = 7,5.10<sup>-4</sup> M; Vw/Vo = 2

V(ml) Adogén	A	1/A	1/V	(1/V) <sup>2</sup>	(1/V) <sup>3</sup>	(1/V) <sup>0,5</sup>
0,30	0,080	12,50	3,33	11,10	36,90	1,82
0,35	0,108	9,25	2,85	8,16	23,10	1,69
0,40	0,138	7,24	2,50	6,25	15,60	1,58
0,45	0,175	5,71	2,22	4,95	10,94	1,49
0,50	0,240	4,16	2,00	4,00	8,00	1,41

TABLA A-9-12

Estequiometría del complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA en disolución acuosa. Método de Yoe-Jones. [Fe(III)] = 1,80.10<sup>-4</sup>M; [KNO<sub>3</sub>] = 0,1 M; pH = 3,3; λ = 480 nm.

[3NO <sub>2</sub> BHA]. 10 <sup>4</sup>	[3NO <sub>2</sub> BHA]/ [Fe(III)]	A
1,25	0,69	0,061
1,50	0,84	0,075
2,00	1,12	0,100
2,50	1,40	0,120
3,00	1,67	0,150
3,75	2,09	0,190
4,00	2,23	0,213
5,00	2,79	0,253
6,25	3,49	0,302
7,50	4,19	0,355
8,75	4,90	0,379
10,00	5,57	0,408
11,25	6,28	0,426
12,50	6,98	0,439



TABLA A-9.13

Estequiometría del complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA en disolución acuosa. Método de Yoe-Jones. [3NO<sub>2</sub>BHA] = cte = 1,0.10<sup>-3</sup>M. [KNO<sub>3</sub>] = 0,1 M; λ = 480 nm.

[Fe(III)]	[3NO <sub>2</sub> BHA]/ [Fe(III)]	A
1,8.10 <sup>-5</sup>	55,5	0,051
3,6.10 <sup>-5</sup>	27,9	0,097
5,4.10 <sup>-5</sup>	18,6	0,139
7,2.10 <sup>-5</sup>	13,9	0,153
8,9.10 <sup>-5</sup>	11,2	0,159
1,3.10 <sup>-4</sup>	7,7	0,341
1,8.10 <sup>-4</sup>	5,6	0,428
2,6.10 <sup>-4</sup>	2,8	0,602
3,6.10 <sup>-4</sup>	1,9	0,732
4,5.10 <sup>-4</sup>	1,4	0,857
5,4.10 <sup>-4</sup>	1,1	0,916
7,2.10 <sup>-4</sup>	0,9	0,987
8,9.10 <sup>-4</sup>	1,1	1,058
1,1.10 <sup>-3</sup>	0,9	1,069
1,2.10 <sup>-3</sup>	0,8	1,089
1,4.10 <sup>-3</sup>	0,7	1,104
1,6.10 <sup>-3</sup>	0,6	1,135

TABLA A-9-14

Estequiometría del complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA en alcohol isoamílico. Método de Yoe-Jones. [Fe(III)] = cte = 2,7.10<sup>-4</sup>M  
 [KNO<sub>3</sub>] = 0,1M; pH = 3,3; V<sub>w</sub>/V<sub>0</sub> = 1; λ = 450 nm.

[ 3NO <sub>2</sub> BHA ]	[3NO <sub>2</sub> BHA] / [ Fe(III) ]	A
7,5.10 <sup>-5</sup>	0,3	0,023
1,5.10 <sup>-4</sup>	0,6	0,061
2,3.10 <sup>-4</sup>	0,8	0,105
3,0.10 <sup>-4</sup>	1,1	0,151
4,5.10 <sup>-4</sup>	1,7	0,287
6,0.10 <sup>-4</sup>	2,2	0,386
7,5.10 <sup>-4</sup>	2,8	0,532
9,0.10 <sup>-4</sup>	3,3	0,682
1,0.10 <sup>-3</sup>	3,9	0,798
1,2.10 <sup>-3</sup>	4,4	0,813
1,5.10 <sup>-3</sup>	5,6	0,885
1,8.10 <sup>-3</sup>	6,7	1,003



TABLA A-9-15

Estequiometría del complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA en alcohol isoamílico. Método de Yoe-Jones. [3NO<sub>2</sub>BHA] = cte = 7,5.10<sup>-4</sup>M  
 [KNO<sub>3</sub>] = 0,1 M; pH = 3,3; V<sub>w</sub>/V<sub>o</sub> = 1; λ = 450 nm.

[ Fe(III) ]	[ 3NO <sub>2</sub> BHA ] / [Fe(III)]	A
3,6.10 <sup>-5</sup>	20,8	0,104
5,4.10 <sup>-5</sup>	13,9	0,203
7,2.10 <sup>-5</sup>	10,4	0,234
9,0.10 <sup>-5</sup>	8,3	0,280
1,1.10 <sup>-4</sup>	6,8	0,323
1,3.10 <sup>-4</sup>	5,8	0,414
1,4.10 <sup>-4</sup>	5,4	0,454
1,8.10 <sup>-4</sup>	4,2	0,512
2,2.10 <sup>-4</sup>	3,4	0,522
2,5.10 <sup>-4</sup>	3,0	0,558
3,1.10 <sup>-4</sup>	2,4	0,538
3,2.10 <sup>-4</sup>	2,3	0,576
3,6.10 <sup>-4</sup>	2,1	0,567
4,5.10 <sup>-4</sup>	1,7	0,534
5,4.10 <sup>-4</sup>	1,4	0,500
7,2.10 <sup>-4</sup>	1,0	0,415

TABLA A-10-1

Cumplimiento de la ley de Beer de la asociación iónica [ Fe(III)-3NO<sub>2</sub> BHA ]: [ Adogén 464 ] en benceno. [ 3NO<sub>2</sub> BHA ] = 7,5.10<sup>-4</sup>; [ Adogén 464 ]=10<sup>-2</sup> M; pH=3,3; Vw/V0 = 2; λ = 438 nm.

V(ml) de Fe(III) 1,8.10 <sup>-4</sup> M	ppm Fe(III)	A
0,5	0,5	0,119
1,0	1,0	0,220
1,5	1,5	0,305
2,0	2,0	0,398
2,5	2,5	0,500
3,0	3,0	0,597
3,5	3,5	0,695
4,0	4,0	0,771
4,5	4,5	0,891
5,0	5,0	0,980



TABLA A-10-2

Cumplimiento de la ley de Beer de la asociación iónica [Fe(III)-3NO<sub>2</sub> BHA] : [Adogén 464] en benceno. [3NO<sub>2</sub>BHA] = 3.10<sup>-4</sup> M; [Adogén 464] = 10<sup>-2</sup> M; [NaCl] = 0,1 M; pH = 3,3; Vw/Vo = 5; λ = 438 nm.

V(ml) de Fe(III) 1,80.10 <sup>-4</sup> M	ppm Fe(III)	A
0,5	0,2	0,090
1,0	0,4	0,193
1,5	0,6	0,285
2,0	0,8	0,397
2,5	1,0	0,459
3,0	1,2	0,553
3,5	1,4	0,655
4,0	1,6	0,726
4,5	1,8	0,837
5,0	2,0	0,932
6,0	2,4	1,088

TABLA A-10-3

:

Representación de Ringbom para la asociación iónica  
 $[Fe(III)-3NO_2 \text{ BHA}] : [Adogén 464]$  en benceno.  $[3 \text{ NC}_2 \text{ BHA}] = 7,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $[Adogén 464] = 10^{-2} \text{ M}$ ;  $pH = 3,3$ ;  $V_w/V_o = 2$ ;  $\lambda = 438 \text{ nm}$

ppm Fe(III)	log C	A	% T	100 - % T
0,5	-0,301	0,119	76,20	23,79
1,0	0,000	0,220	60,25	39,74
1,5	0,176	0,305	49,54	50,45
2,0	0,301	0,398	39,99	60,00
2,5	0,398	0,500	31,62	68,37
3,0	0,477	0,597	25,29	74,70
3,5	0,544	0,695	20,18	79,81
4,0	0,602	0,771	16,94	83,05
4,5	0,653	0,891	12,85	87,15
5,0	0,699	0,930	10,47	89,52



TABLA A-10-4

Representación de Rîngbom para la asociación iónica Fe(III)-  
 $3\text{NO}_2$  BHA ]: [Adogén 464 ] en benceno.  $[3\text{NO}_2 \text{ BHA}] = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  
 $[\text{Adogén 464}] = 10^{-2} \text{ M}$ ; pH = 3,3; Vw/Vo = 5;  $\lambda = 438 \text{ nm}$ .

ppm Fe(III)	log C	A	% T	100 - % T
0,2	-0,698	0,090	81,3	18,7
0,4	-0,398	0,193	64,2	35,8
0,6	-0,220	0,285	51,9	48,1
0,8	-0,096	0,397	40,1	59,9
1,0	0,000	0,459	34,8	65,2
1,2	0,079	0,553	28,0	72,0
1,4	0,146	0,655	22,2	77,8
1,6	0,204	0,726	18,8	81,2
1,8	0,255	0,837	14,6	85,4
2,0	0,300	0,932	11,7	88,3
2,4	0,380	1,088	8,2	91,8

TABLA A-10-5

Asociación iónica [Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA]: [Adogén 464] en benceno.  
Límite de detección. [3NO<sub>2</sub>BHA] = 3.10<sup>-4</sup>M; V<sub>w</sub>/V<sub>o</sub> = 5; λ = 438 nm.

---

A	ppm
0.010	-0.004
0.012	0.000
0.015	0.007
0.013	0.002
0.012	0.000
0.012	0.000
0.010	0.004
0.009	0.006

---

$$\bar{x} = -0.0006$$

$$\sigma = 0.0041$$

$$\bar{x} + 3\sigma = 11.6 \mu\text{gr/l}$$



TABLA A-10-6

Asociación iónica [Fe(III)-3NO<sub>2</sub> BHA] : [Adogén 464] en benceno.  
 Interferencias. [Fe(III) ]= 1,6 ppm.

Ión extraño	ppm	A	Error %
- -	- -	0,764	- -
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100	0,679	-11,1
	80	0,748	-2,1
Cl <sup>-</sup>	100	0,727	-4,8
Ac <sup>-</sup>	100	0,768	0,5
BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	100	0,773	1,2
F <sup>-</sup>	100	0,456	-40,3
	40	0,641	-16,1
	20	0,709	-7,2
	15	0,726	-5,0
CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	100	0,789	3,3
UO <sub>2</sub> (II)	40	1,292	69,2
	8	0,801	4,8
	4	0,770	0,78

TABLA A-10-6 (Cont.)

Asociación iónica  $\text{Fe(III)-3NO}_2$  BHA-Adogén 464 en benceno.  
Interferencias

Ión extraño	ppm	A	Error %
Al(III)	8	0,468	-38,7
	4	0,746	-2,3
Bi(III)	40	- -	- -
	20	- -	- -
	8	0,701	-8,2
	4	0,742	-2,8
W(VI)	80	0,360	-52,9
	40	0,530	-30,6
	20	0,628	-17,8
	8	0,706	-7,6
	4	0,753	-1,4
Ni(II)	100	0,749	-1,9
Ti(IV)	4	0,254	-66,7
	2	0,755	-1,2
V(V)	1	1,125	47,2
Mo(VI)	8	color amarillo verdoso	interfiere
	1	0,374	-51,0



TABLA A-11-1

Estequiometría del complejo Fe(III)-5NO<sub>2</sub> SHA en disolución acuosa. Método de Yoe-Jones. [Fe(III)] = cte = 8,9.10<sup>-5</sup>M; [KNO<sub>3</sub>] = 0.1M, pH = 3,3, λ = 480 nm.

[ 5NO <sub>2</sub> SHA ]	[ 5NO <sub>2</sub> SHA ] / [ Fe(III) ]	A
2,50.10 <sup>-5</sup>	0,28	0,080
5,00.10 <sup>-5</sup>	0,56	0,144
7,50.10 <sup>-5</sup>	0,83	0,193
1,00.10 <sup>-4</sup>	1,11	0,241
1,25.10 <sup>-4</sup>	1,40	0,296
1,50.10 <sup>-4</sup>	1,66	0,354
2,00.10 <sup>-4</sup>	2,22	0,402
2,50.10 <sup>-4</sup>	2,77	0,441
3,00.10 <sup>-4</sup>	3,33	0,465
3,75.10 <sup>-4</sup>	4,16	0,485
5,00.10 <sup>-4</sup>	5,55	0,503
6,25.10 <sup>-4</sup>	6,90	0,536
7,50.10 <sup>-4</sup>	8,30	0,548
8,75.10 <sup>-4</sup>	9,70	0,554
1,00.10 <sup>-3</sup>	11,10	0,566

TABLA A-11-2

Estequiometría del complejo Fe(III)-5NO<sub>2</sub> SHA en Adogén 464 - benceno. Método de Yoe-Jones. [Fe(III)] = cte = 8,9.10<sup>-5</sup> M; [KNO<sub>3</sub>] = 0,1 M; [Adogén] = 10<sup>-2</sup> M; V<sub>w</sub>/V<sub>o</sub> = 2; λ = 480 nm.

[5NO <sub>2</sub> SHA ]	[5NO <sub>2</sub> SHA] / [Fe(III)]	A
1,00.10 <sup>-5</sup>	0,11	0,034
1,25.10 <sup>-5</sup>	0,14	0,055
1,75.10 <sup>-5</sup>	0,20	0,077
2,50.10 <sup>-5</sup>	0,27	0,152
3,75.10 <sup>-5</sup>	0,41	0,225
4,00.10 <sup>-5</sup>	0,55	0,340
6,25.10 <sup>-5</sup>	0,68	0,406
7,50.10 <sup>-5</sup>	0,83	0,484
8,75.10 <sup>-5</sup>	0,96	0,580
1,00.10 <sup>-4</sup>	1,11	0,658
1,12.10 <sup>-4</sup>	1,23	0,746
1,25.10 <sup>-4</sup>	1,39	0,786
1,50.10 <sup>-4</sup>	1,66	0,849
2,00.10 <sup>-4</sup>	2,22	0,890
2,50.10 <sup>-4</sup>	2,79	0,912
3,75.10 <sup>-4</sup>	4,18	0,936
5,00.10 <sup>-4</sup>	5,58	0,963
6,25.10 <sup>-4</sup>	6,97	0,986
7,50.10 <sup>-4</sup>	8,37	1,004
8,75.10 <sup>-4</sup>	9,76	1,017
1,00.10 <sup>-3</sup>	11,16	1,028



TABLA A-11-3

Estequiometría del complejo Fe(III)-5NO<sub>2</sub> SHA en Adogén 464 - benceno. Método de Yoe-Jones. [5NO<sub>2</sub> SHA] = cte = 1,81.10<sup>-4</sup>M; [KNO<sub>3</sub>] = 0,1M; [Adogén 464] = 10<sup>-2</sup>M; V<sub>w</sub>/V<sub>o</sub> = 1; λ = 480 nm.

[ Fe(III) ]	[ Fe(III) ] / [5NO <sub>2</sub> SHA ]	A
9,0.10 <sup>-6</sup>	0,05	0,053
1,8.10 <sup>-5</sup>	0,10	0,094
2,7.10 <sup>-5</sup>	0,15	0,136
3,6.10 <sup>-5</sup>	0,20	0,172
4,2.10 <sup>-5</sup>	0,25	0,210
5,4.10 <sup>-5</sup>	0,30	0,235
6,3.10 <sup>-5</sup>	0,35	0,280
7,2.10 <sup>-5</sup>	0,40	0,323
8,1.10 <sup>-5</sup>	0,45	0,350
9,0.10 <sup>-5</sup>	0,50	0,405
9,9.10 <sup>-5</sup>	0,55	0,430
1,1.10 <sup>-4</sup>	0,60	0,460
1,2.10 <sup>-4</sup>	0,68	0,500
1,4.10 <sup>-4</sup>	0,75	0,531
1,5.10 <sup>-4</sup>	0,80	0,560

TABLA A-11-4

Estequiometría del complejo Fe(III)-5NO<sub>2</sub> SHA en Adogén 464 - benceno. Método de Harvey-Manning. [5NO<sub>2</sub> SHA] = 4.10<sup>-4</sup>M (1ª experiencia). [Fe(III)] = 4.10<sup>-4</sup>M. (2ª experiencia). V<sub>w</sub>/V<sub>o</sub> = 2.5.

Primera Experiencia		Segunda Experiencia	
V(ml) Fe(III) 10 <sup>-3</sup> M	A	V(ml) 5NO <sub>2</sub> SHA 10 <sup>-3</sup> M	A
0,5	0,253	0,5	0,065
1,0	0,405	1,0	0,167
1,5	0,585	1,5	0,297
2,0	0,767	2,0	0,448
8,5	1,005	2,5	0,559

TABLA A-11-5

Estequiometría del complejo Fe(III)-5NO<sub>2</sub> SHA en Adogén 464-benceno. Método de Job. [5NO<sub>2</sub> SHA] + [Fe(III)] = 4,48.10<sup>-4</sup>M; [KNO<sub>3</sub>] = 0,1M; [Adogén 464] = 10<sup>-2</sup>M; pH = 3,3; V<sub>w</sub>/V<sub>o</sub> = 2; λ = 480 nm.

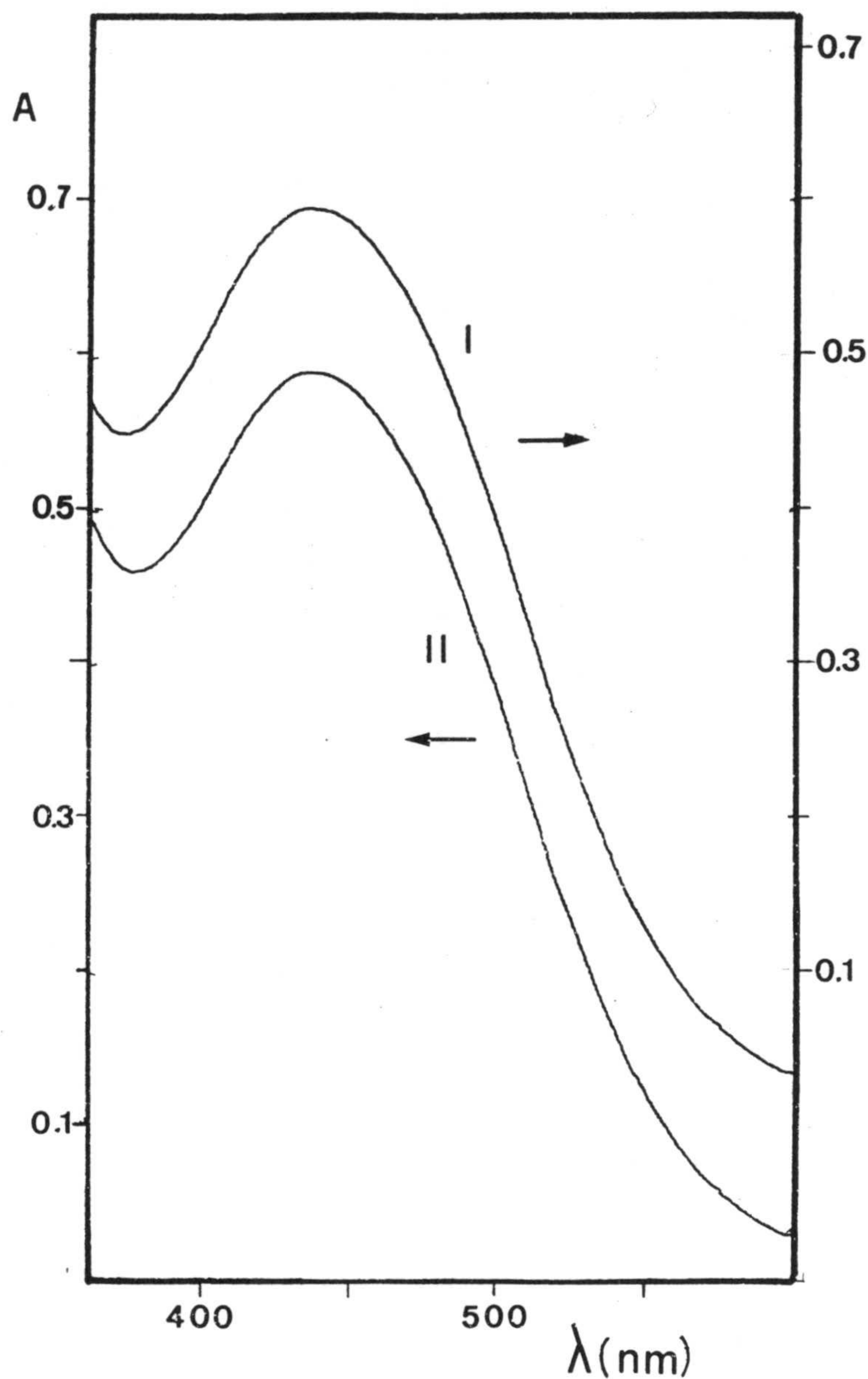
[ Fe(III) ]	A
[ Fe(III) ] + [ 5NO <sub>2</sub> SHA ]	
0,1	0,264
0,2	0,510
0,3	0,680
0,4	0,848
0,5	0,764
0,6	0,610
0,7	0,450
0,8	0,276
0,9	0,121



TABLA A-11-6

Estequiometría de la asociación iónica Fe(III)-5NO<sub>2</sub> SHA - Adogén 464 en benceno. Método de Yoe-Jones. [Fe(III)] = 1,34.10<sup>-4</sup> M; [5NO<sub>2</sub> SHA] = 1,37.10<sup>-3</sup> M; [KNO<sub>3</sub>] = 0,1M; pH = 3,3; V<sub>w</sub>/V<sub>o</sub> = 1; λ = 480 nm.

[ Adogén 464 ]	[ Adogén 464 ] / [ Fe(III) ]	A
2.10 <sup>-5</sup>	0,15	0,003
4.10 <sup>-5</sup>	0,30	0,130
6.10 <sup>-5</sup>	0,45	0,201
8.10 <sup>-5</sup>	0,60	0,336
2.10 <sup>-4</sup>	1,50	0,495
4.10 <sup>-4</sup>	3,00	0,590
6.10 <sup>-4</sup>	4,50	0,660
8.10 <sup>-4</sup>	6,00	0,678
1.10 <sup>-3</sup>	7,50	0,675



**Figura A.1.-** Espectros del sistema Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA-Adogén 464 en benceno. Fe(III) =  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M; 3NO<sub>2</sub>BHA =  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M; pH = 3,3. (I) KNO<sub>3</sub> = 0,1 M; ( $\lambda_{\text{max}} = 438$  nm;  $A_{438} = 0,586$ ); Resina en ciclo nitrato. (II) NaCl = 0,1 M; ( $\lambda_{\text{max}} = 438$  nm;  $A_{438} = 0,588$ ); Resina en ciclo cloruro.



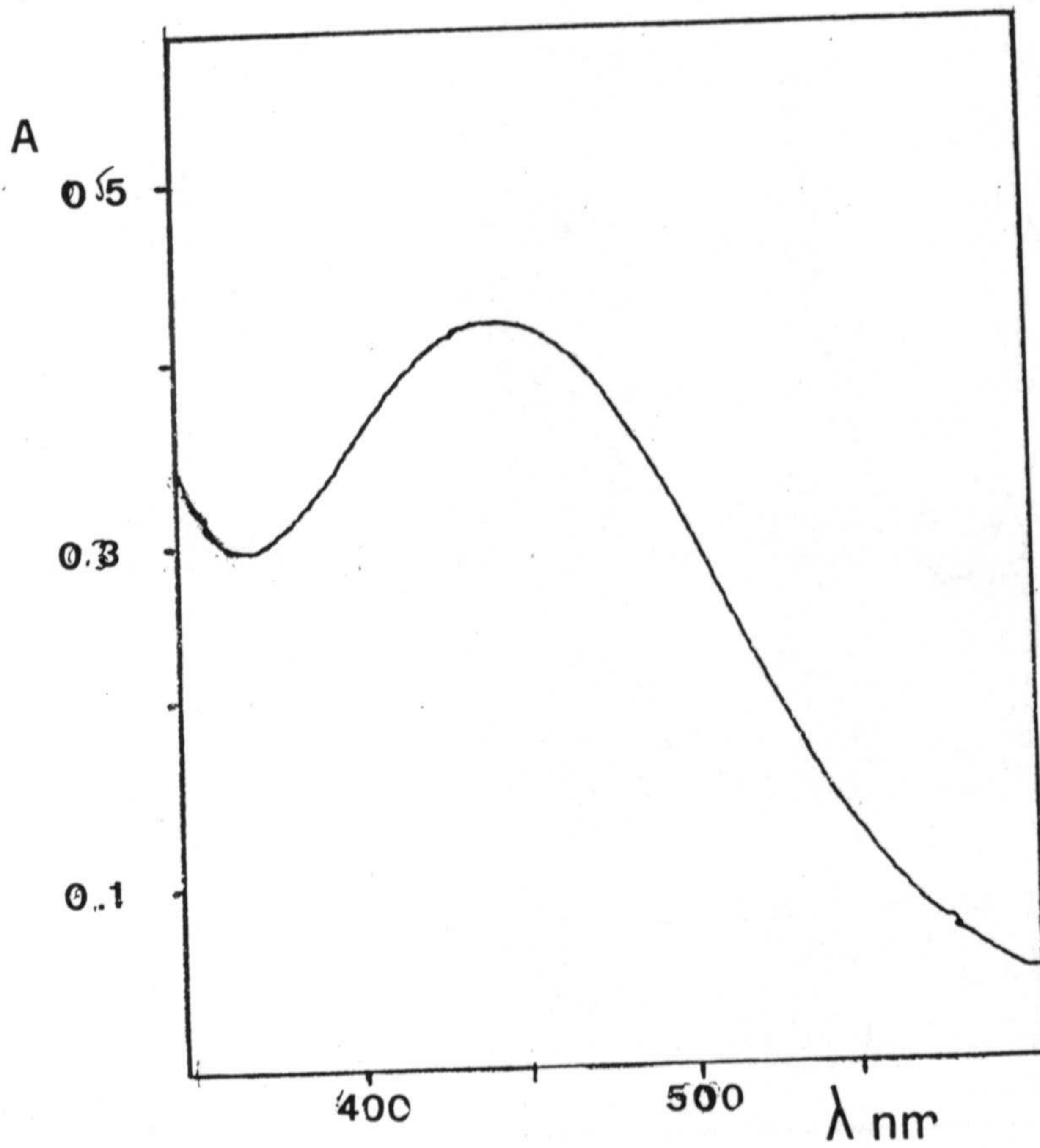


Figura A.2.- Espectro del complejo  $\text{Fe(III)-3NO}_2\text{BHA}$  en alcohol isoamílico.  $[\text{Fe(III)}] = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{3NO}_2\text{BHA}] = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 3,3$ ;  $V_w/V_o = 1$ .

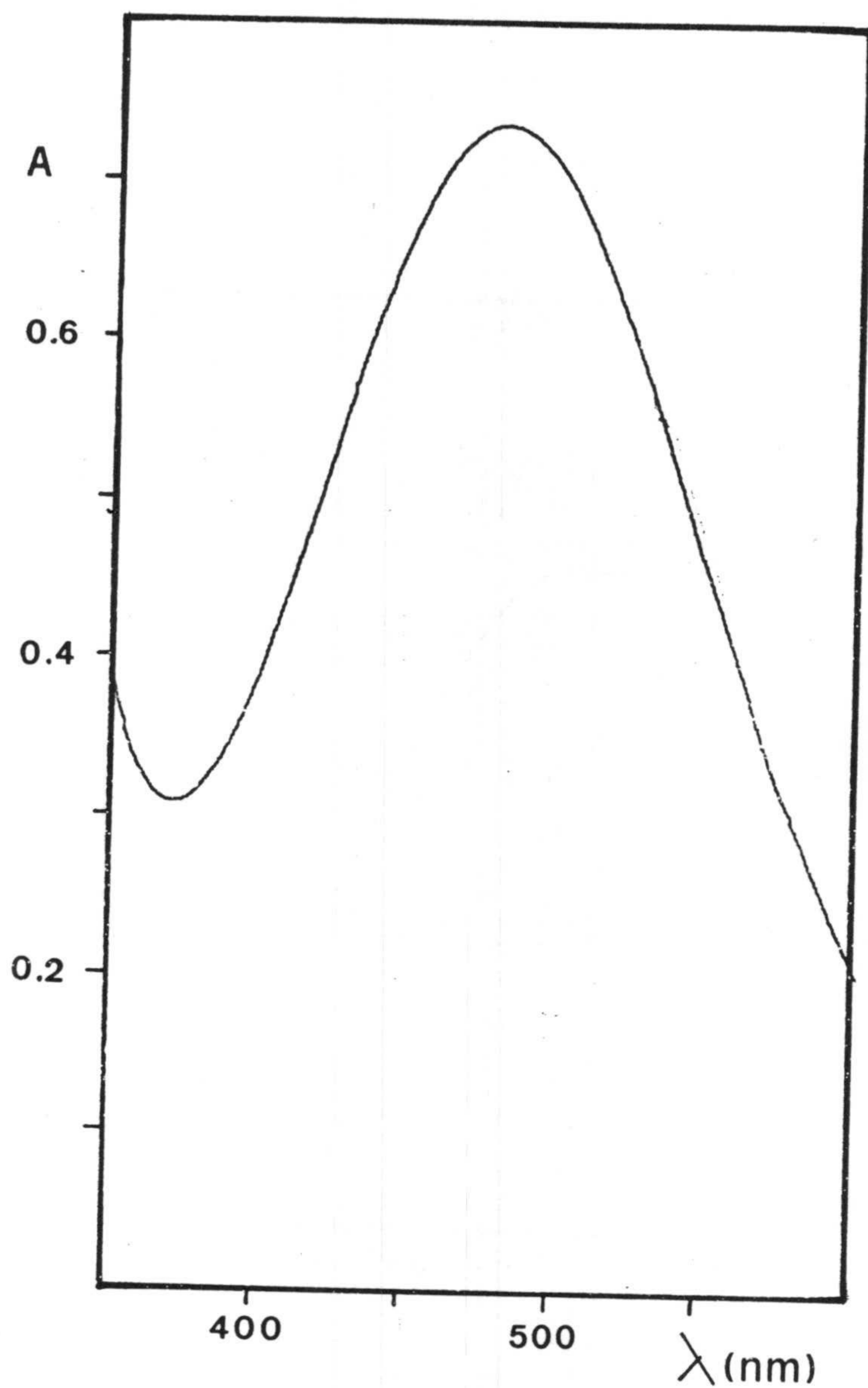
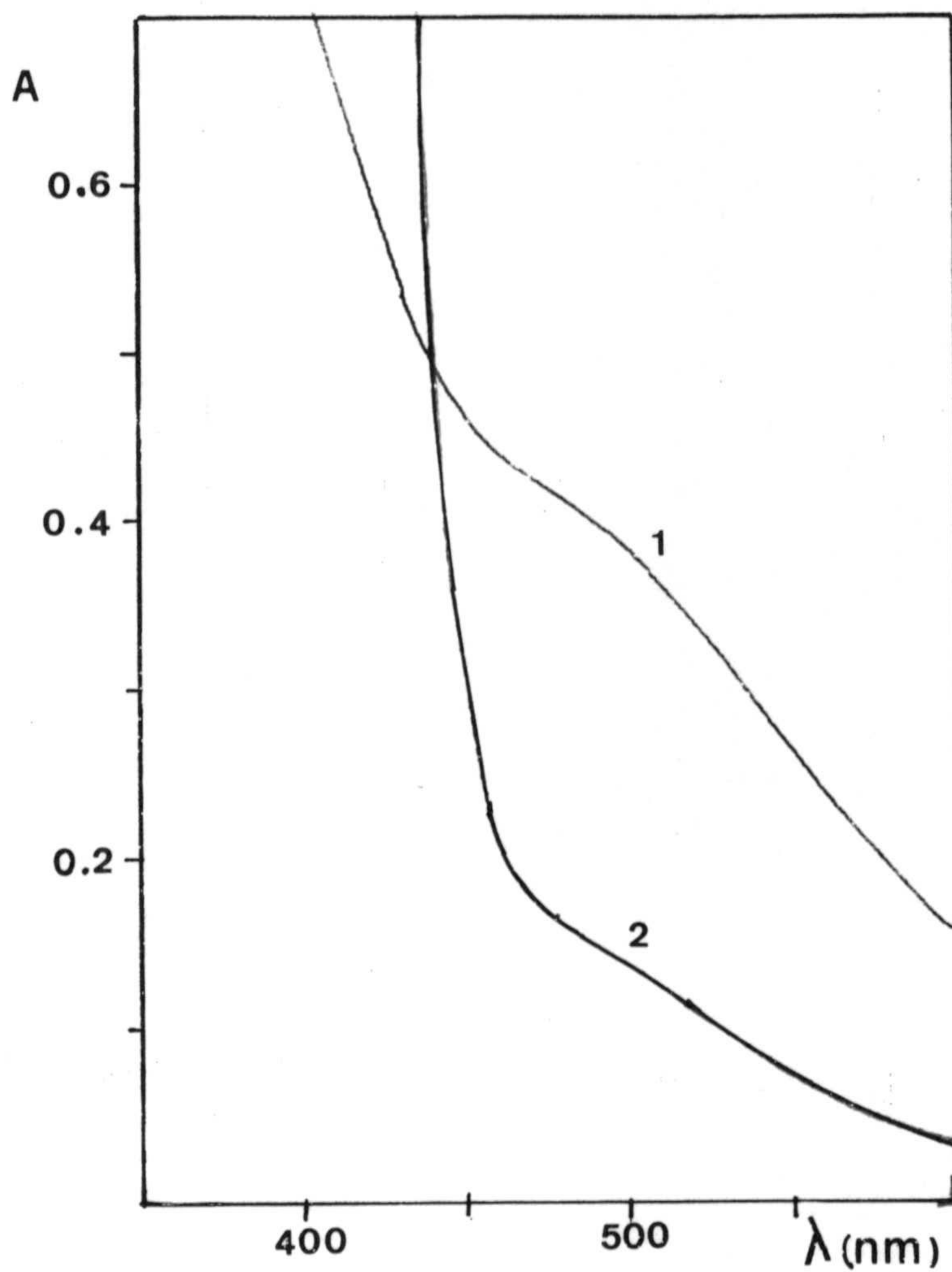


Figura A.3.- Espectro de absorción del complejo Fe(III)-3NO<sub>2</sub>BHA en disolución acuosa. [3NO<sub>2</sub>BHA] = 1,0.10<sup>-4</sup>M; [Fe(III)] = 3,6.10<sup>-4</sup>M; pH = 3,3.





**Figura A-4.-** Espectros de absorción del complejo Fe(III)-5NO<sub>2</sub>SHA 1) en disolución acuosa; 2) extraído con disolución bencénica de Adogen. [5NO<sub>2</sub>SHA] = 3.10<sup>-4</sup>M; [Fe(III)] = 8,9.10<sup>-5</sup>M; pH = 3,3.

BIBLIOGRAFIA



## BIBLIOGRAFIA.-

- 1.- Haddock, L.A.; Evers, N.- *Quart. J. Pharm. Pharmacol.*, 4, 314 (1931).
- 2.- Auerbach, M. E.- *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 15, 492 (1943).
- 3.- Auerbach, M.E.- *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 16, 739 (1944).
- 4.- Ballard, C.W.; Isaacs, J.; Scott, P.G.- *J. Pharm. Pharmacol.*, 6, 971 (1964).
- 5.- Higuchi, T; Bodin, J.I.- *Pharmaceutical Analysis*, Interscience, New York, p. 313 (1961).
- 6.- Divatia, G.J.; Biles, J.A.- *J. Pharm. Sci.*, 50, 916 (1961).
- 7.- Schill, G.- *Acta Pharm. Suecica*, 2, 13 (1965).
- 8.- Schill,G.- *En Methodological Surveys in Biochemistry*, Vol. 7, Reid, E., Ed., Ellis Horwood Ltd., Chichester, p. 195 (1978).
- 10.- Hearn, M. T. W.- *En Advances in Chromatography*, Vol. 18, Giddings, J. C.; Grushka, E.; Cazes, J.; Bromn, P.R., Eds., Marcel Dekker, New York, Chap. 2, p. 59 (1980).
- 11.- Bidlingmeyer, b.a.- *J. Chrom. Sci.*, 18, 525 (1980).
- 12.- Schill, G.- *Acta Pharm. Fenn.*, 90, 43 (1981).

- 13.- Kumamara, F.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 38 (1965), 2204.
- 14.- Kolfhoft, I.M.: "Application of Macrocyclic compounds in chemical analysis", *Anal. Chem.*, 51 (5) (1978), IR.
- 15.- Frensdorff, H.K.: *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971), 4684.
- 16.- Sanz-Medel, A.; Blanco Gomís, D. y García Alvarez, J.R.: *Talanta*, 28 (1981), 425.
- 17.- Minczewski, J.; Chwastowska, J.; Dybczynski, R.- **Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis**, M.R. Masson, ed., Ellis Horwood Ltd., Chichester, Chap. 5 (1982).
- 18.- Irving, H.; Damodaran, A. D.- *Anal. Chim. Acta*, 53, 267 (1971).
- 19.- Rozen, A. M.; Nagibeda, Z.I.- *Radiokhimiya*, 13, 284 (1971).
- 20.- Shade, W.- *Z. Chem.*, 17, 302 (1977).
- 21.- Schmidt, V.S. ; Shesterikov, V. N.; Rubisov, V. N.- *Radiokhimiya*, 20, 35-47 (1978).
- 22.- Coleman, C.F.- *Nucl. Sci. Eng.*, 17, 274 (1963).
- 23.- Grinstead, R.R.- *Proc. Intern. Conf., Gothenburg, 1966*, 426 ( Solvent Extraction Chemistry, Dyrssen, D.; Liljenzin, J.; Rydberg, J., ( Eds.), North-Holland, Amsterdam (1967)).
- 24.- Seeley, F.G.; Crouse, D.J.- *J. Chem. Eng. Data*, 11, 424 (1966).



- 25.- Coleman, C.F.; Bromn, K.B.; Moore, J.G.; Shvvalov, D.N.- *Radiokhimiya*, 4, 523 (1963).
- 26.- Pushlenkov, M.; Komarov, E.V.; Shuvalov, D.N.- *Radiokhimiya*, 4, 523 (1963).
- 27.- Dyrssen, D.; *J.Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1381 (1963).
- 28.- Kolthoff, I.M.; Elving, J.; Eli Grushka.- *Treatise on Analytical Chemistry*, Wiley-Interscience Publication, Part 1, Vol. 5, Chap 11 (1982).
- 29.- Schill, G.- *Ion Exchange and Solvent Extraction*, Vol. 6. Marinsky J.A. and Marcus Y, eds., Marcel Dekkerr, New York (1974).
30. Eksborg, S.; Persson, B.A.- *Acta Pharm. Suecica* 8, 605 (1971).
- 31.- Agrawal, Y.K.; Patel, S.A.- *Rev. Anal. Chem.*, 5, (1 y 2), 273 (1980).
- 32.- Agrawal, Y.K.- *Rev. Anal. Chem.*, 4, (4) (1980).
- 33.- Brandt, W.W.- *Record. Chem. Progress.*- 21 (3), 159 (1960).
- 34.- Chatterjee, B.- *Coor. Chem. Rev.*, 26, 281 (1978).
- 35.- Lossen, W.- *Ann.*, 252, 170 (1889).
- 36.- Lossen, W.- *Ann.*, 281, 169 (1894).
- 37.- Angeli, A.- *Gazz. Chim. Ital.*, 26, II, 17 (1896).

- 38.- Tiemann, F.- *Ber.*, 22, 1939 (1889).
- 39.- Tiemann, F.- *Ber.*, 24, 3447 (1891).
- 40.- Yale, H.L.- *Chem. Rev.*, 33, 209 (1943).
- 41.- Orville-Thomas, W.J.; Parsons, A.E.- *J. Mol. Spectroscopy*, 2, 203 (1958).
- 42.- Hadzi, D.; Prevorsek, D.- *Spectrochimica Acta*, 10, 38 (1957).
- 43.- Dubini Peglia, E.; Ricca, G.; bergigia, G.- *La Chimica e L'Industria*, 47 (5) 517 (1963).
- 44.- Soler, A.; Bonmati, M.C.; Martínez Gómez, J.- *An. Quim.*, 78, 149 (1982).
- 45.- Mathis, F.- *Ann. Fac. Sci. Univ. Toulouse - Sci. Math. Sci. Phys.*, 25, 125 (1961).
- 46.- Plapinger, R.E.- *J. Org. Chem.*, 24, 802 (1959)
- 47.- Exner, O.; Holubeck, J.- *Collection Czech. Chem Commun.*, 30, 940 (1965).
- 48.- Exner, O.; Kakac, B.- *Collection Czech. Chem. Commun.*, 28, 1656 (1963).
- 49.- Exner, O.- *Dansk. Tidsskr. Farm.*, 42, 145 (1968).
- 50.- Ratanakar, G.; Jahagordar, V.- *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 1385 (1977).
- 51.- Exner, O.; Weber, R.O.; Ritter, W.- *Arch. Pharm.*, 298, 869 (1965).



- 52.- Gutch, C.J.W.; Waters, W.A.- *J. Chem. Soc.*, 751 (1965).
- 53.- Minor, D.F.; Waters, W.A.; Ramsbottom, J.V.- *J. Chem.Soc.*, B, 180 (1967).
- 54.- Bowie, J.B.; Hearn, M.T.W.; Ward, A.D.- *Aust. J. Chem.*, 22, 175 (1969).
- 55.- Bracher, B.H.; Small, R.W.H.- *Acta Crystallogr.*, 26 B, 1705 (1970).
- 56.- Plapinger, R.E.- *J. Org. Chem.*, 24, 802 (1959).
- 57.- Dessolin, M.; Laloi-Diard, M.; Vilkas, M.- *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 7, 2573 (1973).
- 58.- Steinberg, G.M.; Swidler, R.- *J. Org. Chem.*, 30, 2362 (1965).
- 59.- Gerstein, J.; Jencks, W.P.- *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 4655 (1964).
- 60.- Exner, O.- *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 29, 1337 (1964).
- 61.- Exner, O.; Simon, W.- *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 30, 4078 (1965).
- 62.- Stewart, R.; O'Donnell, J.P.- *Can. J. Chem.*, 42, 1694 (1964).
- 63.- Das, J.; Shome, S.C.- *Anal. Chim. Acta.*, 24, 37 (1961).
- 64.- Bianco, P.; Haladjian, J.; Pilard, R.- *Anal. Chim.*

**Acta.**, 93, 255 (1977).

- 65.- Dubsky; Koras; Titlak.- **Coll. Czech. Chem. Commun.**, 7, 1 (1935).
- 66.- Ponzio; Torres.- **Gazz. Chim. Ital.**, 59, 461 (1929).
- 67.- Epstein, L.M.; Straub, D.K.- **Inorg. Chem.**, 8, 3, 453 (1969).
- 68.- Dutta, R.L.; Chatterjee, B.- **J. Indian Chem. Soc.**, 44, 780 (1967).
- 69.- Tomioka, H.; Takai, K.; Oshima, H.; Nozaki, H.; Toriomi, K.- **Tetrahedron Lett.**, 21 (50), 4843 (1980).
- 70.- March, J.G.- **Tesis Doctoral**. Pub. Univ. Palma de Mallorca (1983).
- 71.- Bag, S.P.; Khastagir, A.K.; Anup, K.- **J. Indian Chem. Soc.**, 55, 74 (1978).
- 72.- Bag, S.P.; Khastagir, A.K.- **Acta Cienc. Indica**, 2, 329 (1976).
- 73.- Bag, S.P.; Khastagir, A.K.- **Indian J. Chem.**, 15A, 233 (1977).
- 74.- Gholse, S.B.; Kharat, R.B.- **J. Indian Chem. Soc.**, 55, 894 (1978).
- 75.- Majundar, A.K.; Pal, B.K.- **Anal. Chim. Acta**, 27, 1392 (1962).
- 76.- Majundar, A.K.; Pal, B.K.- **Anal. Chim. Acta**, 28, 168 (1963).



- 77.- Lutwick, G.D.; Ryan, D.E.- *Can. J. Chem.*, 32, 949 (1954).
- 78.- Dutta, L.R.; Lahiri, S.- *J. Indian Chem. Soc.*, 39, 860 (1962); 40, 53 (1963).
- 79.- Chandravanshi, B.S.; Gupta, V.K.- *Mikrochim. Acta*, II, 511 (1978).
- 80.- Day, R.R.- *D. Phil Thesis*, Jadavpur University, Calcuta, 1975.
- 81.- Miller, D.O.; Yoe, J.H.- *Talanta*, 7, 107 (1960).
- 82.- Marcus, Y.- *Talanta*, 23, 203-209 (1976).
- 83.- Oddo, Deleo.- *Ber.*, 69, 287 (1936).
- 84.- Yale, H.L.- *Chem. Rev.*, 33, 209 (1943).
- 85.- Jiménez, M<sup>a</sup>.M.- *Tesis Doctoral*. Pub. Univ. Palma de Mallorca (1982).
- 86.- Forteza, R.- *Tesis Doctoral*. Pub. Univ. Palma de Mallorca (1982).
- 87.- González Murcia, V.- *Tesis Doctoral*. Univ. Granada (1985) p. 175 y ss.
- 88.- González Murcia, V.- *Tesis Doctoral*. Univ. Granada (1985) p. 317 y ss.
- 89.- Rodríguez Fernández-Alba, A.- *Tesis Doctoral*. Univ. Granada (1986) p. 432 y ss.

- 90.- Epstein, L.M.; Straub, D.K.- **Inorg. Chem.**, 8 (3), 453 (1969).
- 91.- Fields, A.R.; Daye, B.M.; Christan, R.- **Talanta**, 13, 929 (1966).
- 92.- Bhaduri, A.S.- **Z. Anal. Chem.**, 151, 109 (1956).
- 93.- Musante, C.- **Gazz. Chim. Ital.**, 78, 536 (1948).
- 94.- González Murcia, V.- **Tesis Doctoral**. Univ. Granada (1985) p. 253 y ss.
- 95.- Jabalpurwala, K.E.; Vankatachalan, K.A.; Kabadi, M.B.- **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 26, 1027 (1964).
- 96.- Mahadevan, N.; Setty, S.Y.; Sathe, R.M.- **Indian J. Chem.**, 9, 258 (1971).
- 97.- Deshpande, R.G.; Jahagirdar, D.V.- **Indian J. Chem.**, 15A, 230-232 (1977).
- 98.- Deshpande, R.G.; Jahagirdar, D.V.- **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 39, 1385 (1977).
- 99.- Ghosh, N.N.; Bhattacharyya, A.- **J. Indian Chem. Soc.**, 41, 311 (1964).
- 100.- Gázquez, D.- **Tesis Doctoral**. Pub. Univ. Granada (1981).
- 101.- Capitán Vallvey, L.F.; Gázquez, D.; Salinas, F.- **An. Quim.**, 79 B, 605 1983.
- 102.- Cielezsky, V.; Dénes, A.; Sándi, E.- **Acta Chim Acad. Sci. Hung.**, 9, 381 (1950).



- 103.- Salinas, F.; Grases, F.; Genestar, C.; Far, M.-  
**Afinidad**, 40, 385, 282-7 (1983).
- 104.- Salinas, F.; Estela, J.M.- **An. Quim.**, 798, 101-8  
(1983).
- 105.- González Murcia, V.- **Tesis Doctoral**, Univ. Granada  
(1985) p. 318 y ss.
- 106.- Llompart, M.A.- **Tesina de Licenciatura**. Pub. Univ. de  
Palma de Mallorca (1984).
- 107.- Salinas, F.; Forteza, R; March, J.L.; González-Parra,  
J.- **Comunicación Personal** (1985).
- 108.- March, J.G.- **Tesis Doctoral**. Pub. Univ. Palma de  
Mallorca (1983).
- 109.- Salinas, F.; March, J.G.- **Quim. Anal.**, III 1, 11-18  
(1984).
- 110.- Salinas, F.; Martínez-Vidal, J.L.; González-Parra, J.-  
**Comunicación Personal** (1985).
- 111.- March, J.G.- **Tesina de Licenciatura**. Pub. Univ. de  
Palma de Mallorca (1980).
- 112.- González-Murcia, V.- **Tesis Doctoral**. Pub. Univ.  
Granada (1985).
- 113.- Salinas, F.; March, J.- **Quim. Anal.**, III 1, 31 (1984).
- 114.- Salinas, F.; March, J.; Forteza, R.- **An. Quim.**, 808.  
116 (1984).

- 115.- Jiménez, M<sup>a</sup>.M.- Tesis Doctoral. Pub. Univ. Palma de Mallorca (1982).
- 116.- Estela, J.M.- Tesis Doctoral. Pub. Univ. Palma de Mallorca (1982).
- 117.- Zmievskaya, O.R.; Fadeeva, V.I.- Zh. Anal. Khim., 34, 908 (1979).
- 118.- Zmievskaya, O.R.- Deposited Doc. VINITI 3782, 77 (1979).
- 119.- Menon, K.S.; Agrawal, J.K.- Analyst, 109, 27 (1984).
- 120.- Forteza, R.- Tesis Doctoral. Pub. Univ. Palma de Mallorca (1982).
- 121.- Salinas, F.; Cantallops, J.; Estala, J.M.- Chim. Anal. II 2, 96 (1983).
- 122.- González-Parra, J.- Tesis Doctoral. Pub. Univ. Granada (1983).
- 123.- Martínez-Vidal, J.L.; González-Pradas, E.; Villafranca, M.; Salinas, F.- Comunicación Personal (1984).
- 124.- Villafranca, M.; Martínez-Vidal, J.L.; González-Pradas, E.; Salinas, F.- Comunicación Personal (1985).
- 125.- Díaz, C.- Tesina de Licenciatura. Univ. Granada (1984).
- 126.- Carmona, A.- Tesina de Licenciatura. Univ. Granada (1986).



- 127.- Rodríguez Fernández-Alba, A.- Tesis Doctoral. Univ. Granada (1986) p. 413-ss.
- 128.- Rodríguez Fernández-Alba, A.- Tesis Doctoral. Univ. Granada (1986).
- 129.- Fernández de Córdoba, M<sup>a</sup>.L.- Tesina de licenciatura. Univ. Granada (1987).
- 130.- Rodríguez Fernández-Alba, A.- Tesis Doctoral. Univ. Granada (1986) p. 370 y ss.
- 131.- Handbook of Chemistry and Physics 58 Edition CRS. PRESS. 1977.
- 132.- Conley, R.T. Espectroscopía Infrarroja. Ed. Alhambra (1979) p. 126 -ss.
- 133.- Dutta, R.L.; Gosh, S.- J. Indian Chem. Soc. 44, 821, (1967).
- 134.- Hauser, C.R.; Renfrow, W.B.- Org. Syn. II, 67-68. Blatt, A.H. (ed); John Wiley and Sons, New York (1943).
- 135.- Jeanrenaud, A.- Ber. dtsh. Chem. Gess. 99, 1273 (1889); cf. Berlstein, Handb. Org. Chem. Vol. 10, p.98.
- 136.- Vemulet, J.- Bull. Acad. Polon. Sci., III, 2, 195 (1954).
- 137.- Pease B.F.; Williams, M.B.- Anal. Chem. 31 (6), 1044 (1959).
- 138.- Thamer, B.- J. Phys. Chem., 59, 450 (1950); 56, 225

(1952).

- 139.- Kjaer, A; Fortschr. Chem. Org. Naturs toffe, 18, 122 (1960).
- 140.- Desphande, R.G.; Jahadirdar, D.V.- Indian J. Chem. 15A, 230 (1977).
- 141.- Desplande, R.G.; Jahagirdar, D.V.- Ind. Jour of Chem. 15A, 753 (1977).
- 142.- Salinas, F.; Forteza, R.- An. Quím. 79B, 424 (1983).
- 143.- Dutta, R.L.- J. Indian Chem. Soc., 34, 311 (1957).
- 144.- Dutta, R.L.- J. Indian Chem. Soc., 35, 243 (1958).
- 145.- Rodríguez Fdez-Alba, A.- Tesis Doctoral. Universidad Granada 1986, p. 182 - ss.
- 146.- Martínez-Meiras, I.D.- Pub. Univ. Badajoz (1985).
- 147.- Salinas, F.; Llinas, M. y Esteban, J.M.- Química Analítica II (1), 38 (1983).
- 148.- Salinas, F. y Jiménez Arrabal, M.- Microchem. J. 31, 113 (1985).
- 149.- González Murcia, V. Tesis Doctoral. Universidad Granada 1985, p. 229-ss.
- 150.- Valcárcel, M. y Silva, M.- Teoría y Práctica de la Extracción Líquido-Líquido. Alhambra, 1984.
- 151.- Asmus, H.- Z. Anal. Chem., 178, 104 (1960).
- 152.- Diehl, H. y Lidstrom, F.- Anal. Chem. 31, 414, 1959.



- 153.- Bent, H.E. y French, C.L.- *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1568 (1941).
- 154.- Sandell, F.B.- *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 3rd. Ed. Interscience. New York, 1959.
- 155.- Bermejo Martínez, F.- *Química Analítica General Cuantitativa Instrumental*. 5ª Edición. Imprenta del Seminario Conciliar de Santiago de Compostela 1974. p. 1321 y ss.
- 156.- Bauer, E.L.- *"Manual de Estadística para Químicos"*. Alhambra, 1974.
- 157.- Salinas, F.; Jiménez Arrabal, M. y Durán, I.- *Bull Soc. Chim. Belg.* 94 (2), 101 (1985).
- 158.- Salinas, F., March, J.G.- *Annali di Chimica* 75, 271 (1985).
- 159.- Carrillo Martínez, J.- *Tesina de Licenciatura*. Univ. Granada 1985.
- 160.- Vogel, A.I.- *Química Analítica Cuantitativa*. Vol. 1. Ed. Kapelusz, 1960, p. 658.
- 161.- Bhaduri, A.S.; Ray, P.- *Anal. Chem.*, 154, 103 (1957).
- 162.- Chandravanshi, B.S. y Gupta, V.K.- *J. Indian Chem. Soc.*, 56, 180 (1979).
- 163.- Job, P.- *An. Chim.*, 9, 114 (1927).
- 164.- Yoe, J.H.; Jones, A.L.- *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16, 111 (1944).

- 165.- Yoe, J.H.; Harvey, A.E.- *J. Am. Chem. Soc.* 70, 648 (1948).
- 166.- Ringbom, A.- *Z. Anal. Chem.* 115, 332 (1938-1939).
- 167.- Lacroix, Y. "Interpretation des resultats par le calcul stadistique", Masson et Cie., Paris (1962).
- 168.- Koltoff, I.M.; Sandell, E.B.; Mechan, E.J.; Bruckenstein, S.- "Análisis Químico Cualitativo". pp 613, Ed. Nigar, Buenos Aires (1972).
- 169.- Chakraborty, A.K. *Symposium on the Chemistry of coordination compounds*. AGRA (India) Part III (1959) 235-248.
- 170.- Salinas, F.- *Comunicación Personal* (1987).
- 171.- Sillen, L.G.- *Quart. Revs (London)* 13 (1959) 146.
- 172.- Howsmon, W.B.- *Ph. D. Thesis*, Pardue University, 1955.
- 173.- Harvey, A.E.; Manning, D.L.- *J. Am. Chem. Soc.* 72, 4498 (1950).
- 174.- Capitán, F; Yáñez, J; Bañares, M.A.- *Rev. Univ. Ind. Santander* 2 (2-3), 129 , (1960)
- 175.- Charlot, G. *Curso de Química Analítica General*. Tomo II "Métodos Electroquímicos y Absorciométricos. Cromatografía". Toray-Masson S.A., Barcelona, (1975)
- 176.- Hadzi, D.; Prevorsek, D.- *Spectrochim. Acta*, 10, 38, (1957)



177.- Mathis, F.- Ann. Fac. Sci. Univ. Toulouse, 25, 125  
(1961)

178.- Rashana, R.; Agrawal, Y. K.- J. Chem. and Eng. Data,  
23 (3), 259, (1978)